

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-166482

(43)Date of publication of application : 22.06.2001

(51)Int.Cl.

G03F 7/039
C08F220/12
C08F220/26
C08K 5/00
C08L 33/14
G03F 7/075
H01L 21/027

(21)Application number : 11-350506

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 09.12.1999

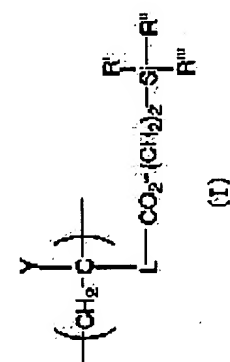
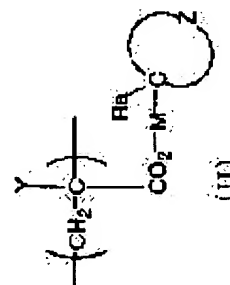
(72)Inventor : MIZUTANI KAZUYOSHI
SATO KENICHIRO

(54) POSITIVE TYPE PHOTORESIST COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a positive type photoresist composition having high sensitivity and high resolving power, giving a rectangular resist pattern, having good wettability with a developing solution and nearly free from development defects.

SOLUTION: The positive type photoresist composition contains an acid decomposable polymer containing repeating units of formulae I and II (where Y is H, methyl, cyano or Cl; s L and M are each a single bond or a divalent combining group; R', R'' and R''' are each alkyl, phenyl, trialkylsilyl or trialkylsilyloxy; Ra is H or alkyl; and Z is a group of atoms forming a lactone structure together with C to which Z bonds) and having solubility to an alkali developing solution increased by the action of an acid.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention relates to the positive-type photoresist constituent used for manufacture of a semiconductor integrated circuit element, the mask for integrated-circuit manufacture, a printed wired board, a liquid crystal panel, etc.

[0002]

[Description of the Prior Art] Practical use is broadly presented with the method of using conventionally the photoresist exposed to ultraviolet rays or a visible ray as a pattern formation method for manufacturing electronic parts, such as a semiconductor device, magnetic bubble memory, and an integrated circuit. Although there were a negative mold which the irradiated section insolubilizes to a developer by optical irradiation, and a positive type solubilized on the contrary in a photoresist, compared with the positive type, sensitivity of the negative mold was good, and since [with a substrate required for wet etching] it excelled also an adhesive property and chemical-resistant, it occupied the mainstream of a photoresist to recent years.

[0003] However, since the line breadth and the interval of a pattern become very small and dry etching came to be adopted as etching of a substrate with the densification and high integration of a semiconductor device etc., a photoresist comes to be expected high resolution and high dry etching resistance, and a positive-type photoresist came to occupy most now. For example, JIE SHI story ETA work, KODAKKU microelectronics seminar proceedings, the 116th page since it excels in sensitivity, resolution, and dry etching resistance also in a positive-type photoresist especially (1976) (J. the present process has the alkali development type positive-type photoresist in use which used as the base the novolak resin of the alkali fusibility indicated by C.Strieter, Kodak Micro electronics Seminar Proceedings, 116 (1976), etc.)

[0004] However, detailed-ization of a pattern is strongly demanded with multi-functionalization of electronic equipment, and the advancement in recent years to attain densification and high integration further. That is, since a size lengthwise [the] was seldom reduced compared with reduction of the size of the longitudinal direction of an integrated circuit, the ratio of height to the width of face of a resist pattern could not but become large. For this reason, it is difficulty more to press down the dimensional change of a resist pattern on the wafer which has complicated level difference structure as detailed-ization of a pattern progresses. Furthermore, also in various kinds of exposure methods, a problem is arising with reduction of the lower limit. The interferential action of the reflected light based on the level difference of a substrate came to have big influence on the dimensional accuracy, and it became impossible for example, to, enlarge the height of a detailed resist pattern, and the ratio of width of face by the proximity effect produced by the electronic backscattering in electron beam exposure in exposure by light on the other hand.

[0005] Being canceled when the problem of these many uses a multilayer-resist system was found out. About the multilayer-resist system, although the outline is carried by solid-state technology and 74 (1981) [Solid State Technology and 74] (1981), many researches on this system are presented. Generally

there are the three-layer resist method and the two-layer resist method as multilayer-resist method. After the three-layer resist method piles up a non-in-a-plane intermediate layer and a resist on it by applying an organic flattening film on a level difference substrate and carries out patterning of the resist, it is the method of carrying out dry etching of the non-in-a-plane intermediate layer by making this into a mask, and carrying out patterning of the organic flattening film by O₂ RIE (reactive ion etching) by using a non-in-a-plane intermediate layer as a mask further. since the technology from the former was fundamentally used for this method, although examination was started from early, a process is very complicated, or since a different thing which is three-layer physical properties laps with an organic film, an inorganic film, and an organic film, it is a trouble that it is easy to generate a crack and a pinhole in an interlayer

[0006] Since generating of a crack or a pinhole is suppressed and it becomes two-layer from three layers in order to use the resist which has the property of both the resist in the three-layer resist method, and a non-in-a-plane intermediate layer by the two-layer resist method to this three-layer resist method, i.e., a resist with oxygen plasma resistance, a process is simplified. However, by the three-layer resist method, the technical problem that the resist which newly has oxygen plasma resistance in the upper resist by the two-layer resist method to the ability to use the conventional resist had to be developed occurred.

[0007] Development of the positive-type photoresist of the high sensitivity and high resolution which were excellent in the oxygen plasma resistance which can be used as upper resists, such as the two-layer resist method, from the above background, and the resist of the alkali development method which can be used without changing the present process especially was desired.

[0008] Furthermore, in the manufacture of a VLSI [need / to be processed / overly / a detailed pattern] which consists of line breadth below a half micron, shortwave-ization of the operating wavelength of the aligner used for lithography advances, and by the time now using KrF excimer laser light and ArF excimer laser light is examined, it will become. As for a resist, in the optical lithography of such short wavelength, it is common to use what is called chemistry amplification type. When using ArF excimer laser light especially, it is not appropriate to introduce phenol structure into the binder resin which serves as a principal component of a resist from a viewpoint of membranous optical transparency, and it is common to use as a binder the resin polymer which contains the structure of an acid decomposing the 3rd class ester, such as t-butyl ester, 1-alkyl adamanthyl ester, the THP protector of a carboxylic acid, etc., and generating a carboxylic acid, as an image formation nature part. Si content polymer which contains a transparent image formation nature part in ArF excimer laser light is indicated by JP,8-160623,A, JP,10-324748,A, JP,11-60733,A, and JP,11-60734,A. However, it has the trouble of being easy to generate a development defect by the wettability fall to a developer. It had the trouble that a pattern furthermore did not become a rectangle configuration but a pattern shift became large in the following oxygen plasma process at the time of the pattern imprint to a lower layer.

[0009] The chemistry amplification type resist using the vinyl polymer which contains a tris (trimethylsilyl) silyl ethyl group at the acidolysis nature ester end is indicated by SPIE, the 3678th volume, and the 241st term. Moreover, the chemistry amplification type resist using the vinyl polymer which contains TORIMECHIRU-screw (trimethylsilyl) JISHIRA heptyl methylpropyl ester at the acidolysis nature ester end is indicated by SPIE, the 3678th volume, the 214th term, and the 562nd term. the trouble of adhesion with the substrate which originates in a tris (trimethylsilyl) silyl ethyl group also with such technology, and the wettability fall to a developer existed carrying out a deer

[0010]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Therefore, in manufacture of a semiconductor device, the purpose of this invention is high sensitivity and is offering the positive-type photoresist constituent which gives the resist pattern which has the high resolution of 0.15 micrometers or less, and moreover has a rectangle configuration. Other purposes of this invention have the good wettability to a developer, and it is offering a positive-type photoresist constituent with few development defects. this invention -- being the further -- others -- the purpose is that a pattern shift offers a small positive-type photoresist constituent in the case of the pattern imprint to the lower layer in an oxygen plasma etching process in the two-layer resist method

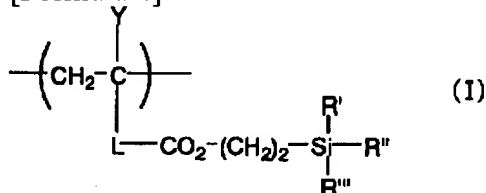
[0011]

[Means for Solving the Problem] This invention persons found out that the purpose of this invention was reached by using the acidolysis nature polymer which copolymerized the specific repeat unit, as a result of examining wholeheartedly the resist constituent in a positive-type chemistry multiplier system. That is, the above-mentioned purpose is attained by using the positive-type photoresist constituent which has the following composition.

[0012] (1) The positive-type photoresist constituent characterized by containing the acidolysis nature polymer containing the repeat unit expressed with a general formula (I) at least, and the repeat unit expressed with a general formula (II) to which the solubility to an alkali developer increases by operation of an acid.

[0013]

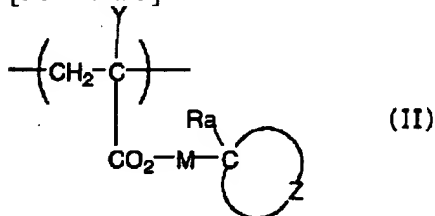
[Formula 4]



[0014] Y expresses a hydrogen atom, a methyl group, a cyano group, or a chlorine atom among a general formula (I). L expresses single bond or a divalent connection machine. R' and R -- "and R'" express a straight chain or the alkyl group of branching, a phenyl group, a trialkylsilyl group, or a trialkyl silyloxy machine independently, respectively

[0015]

[Formula 5]

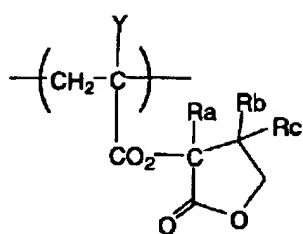


[0016] Y expresses a hydrogen atom, a methyl group, a cyano group, or a chlorine atom among a general formula (II). M expresses the divalent connection machine which is chosen from the group which consists of single bond or an alkylene machine, a substitution alkylene machine, the cyclo alkylene machine that may have the bridged structure, an arylene machine, a substitution arylene machine, an ester machine, a carbonyl group, an amide group, an ether machine, a thioether machine, an urethane machine, and a urea machine and which consists of combination of independent or two bases or more. Ra expresses the alkyl group of the straight chain or branching which may have the hydrogen atom or the substituent, and Z expresses the atomic group which forms lactone structure with the carbon atom to combine.

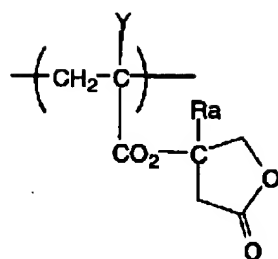
[0017] (2) The positive-type photoresist constituent of the above-mentioned (1) publication characterized by the repeat unit expressed with a general formula (II) being either of the repeat units expressed with following general formula (IIa) - (IIc).

[0018]

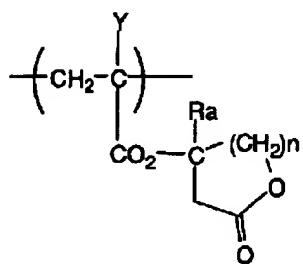
[Formula 6]



(IIa)



(IIb)



(IIc)

[0019] Y expresses a hydrogen atom, a methyl group, a cyano group, or a chlorine atom among general formula (IIa) - (IIc). Ra expresses the alkyl group of the straight chain or branching which may have the hydrogen atom or the substituent. Rb and Rc express the alkyl group of the straight chain or branching which may have the hydrogen atom or the substituent, respectively. n expresses the integer of 2-4.

[0020] (3) Positive-type photoresist constituent characterized by containing at least one sort of solvents which dissolve acidolysis nature polymer the compound which generates an acid by irradiation of (A) activity beam of light or radiation, (B) above (1), or given in (2), (C) above (A), and (B).

[0021]

[Embodiments of the Invention] Hereafter, the compound used for this invention is explained in detail. In the positive-type photoresist constituent of this invention, a compound (it is also called the photo-oxide generating agent), a naphthoquinonediazide-4(5)-sulfonate compound, etc. which generate an acid by irradiation of an activity beam of light or radiation as photosensitive compounds can be contained. In this invention, a photo-oxide generating agent is desirable.

[0022] As a compound which decomposes by irradiation of the activity beam of light or radiation used by this invention, and generates an acid The optical initiator of optical cationic polymerization, the optical initiator of an optical radical polymerization, the optical decolorizing agent of coloring matter, a well-known light (400-200nm ultraviolet rays and far ultraviolet rays -- preferably especially) currently used for the optical alterant or the micro resist The compounds which generate an acid by g line, h line, i line, KrF excimer laser light, ArF excimer laser light, the electron ray, the X-ray, the molecular beam, or the ion beam, and those mixture can be used choosing them suitably.

[0023] moreover, as a compound which generates an acid by irradiation of the activity beam of light or radiation used for other this inventions for example, -- S.I.Schlesinger, Photogr.Sci.Eng., and 18,387 (1974) -- Diazonium salt given in T.S.Bal et al, Polymer, 21, 423 (1980), etc., U.S. Pat. No. 4,069,055, said 4,069,056 numbers, ** Re No. 27,992, An ammonium salt given in JP,3-140140,A etc., D.C.Necker et al, Macromolecules, 17, 2468 (1984), C.S.Wen et al, Teh, Proc.Conf.Rad.Curing ASIA, p478 Tokyo, Oct (1988), Phosphonium salt given in U.S. Pat. No. 4,069,055, said 4,069,056 numbers, etc., J.V.Crivello et al, Macromolecules, 10 (6), 1307 (1977), Chem.& Eng.News, Nov.28, p31 (1988), The Europe patent No. 104,143, U.S. Pat. No. 339,049, 410,201, An iodonium salt given in JP,2-150848,A, JP,2-296514,A, etc., J.V.Crivello et al, Polymer J.17, 73 (1985), J.V.Crivello et al, J.Org.Chem., 43, 3055 (1978), W.R.Watt et al, J.Polymer Sci., Polymer Chem.Ed., 22, 1789 (1984), J.V.Crivello et al, Polymer Bull., 14, 279 (1985), J.V.Crivello et al, Macromolecules, 14 (5), 1141 (1981), J.V.Crivello et al, J.Polymer Sci., Polymer Chem.Ed., 17, 2877 (1979), The Europe patent No.

370,693, said 161,811 numbers, said 410,201 numbers, said -- No. 339,049 -- said -- No. 233,567 -- said -- No. 297,443 -- said -- No. 297,442 U.S. Pat. No. 3,902,114, said 4,933,377 numbers, said 4,760,013 numbers, Said 4,734,444 numbers, said 2,833,827 numbers, the **** patent No. 2,904,626, Said 3,604,580 numbers, said 3,604,581 numbers, JP,7-28237,A, Sulfonium salt given in 8-27102 etc., J.V.Crivello et al, Macromolecules, 10 (6), A seleno NIUMU salt given in 1307 (1977), J.V.Crivello et al, J.Polymer Sci., Polymer Chem.Ed., 17, 1047 (1979), etc., Onium salts, such as arsonium salt given in C.S.Wen et al, Teh, Proc.Conf.Rad.Curing ASIA, p478 Tokyo, Oct (1988), etc., U.S. Pat. No. 3,905,815, JP,46-4605,B, JP,48-36281,A, JP,55-32070,A, JP,60-239736,A, JP,61-169835,A, JP,61-169837,A, JP,62-58241,A, JP,62-212401,A, An organic halogenated compound given in JP,63-70243,A, JP,63-298339,A, etc., K.Meier et al, J.Rad.Curing, 13 (4), 26 (1986), T.P.Gill et al, Inorg.Chem., 19, 3007 (1980), D.Astruc, Acc.Chem.Res., 19 (12), An organic metal / organic halogenide given in 377 (1896), JP,2-161445,A, etc., S.Hayase et al, J.Polymer Sci., 25, 753 (1987), E.Reichmanis et al, J.Polymer Sci., Polymer Chem.Ed., 23, 1 (1985), Q.Q.Zhu et al, J.Photochem., 36, 85, 39, 317 (1987), B.Amit et al and Tetrahedron Lett., (24) 2205 (1973), D.H.R.Barton et al, J.Chem Soc., 3571 (1965), P.M.Collins et al, J.Chem.Soc., PerkinI, 1695 (1975), M.Rudinstein et al and Tetrahedron Lett., (17), 1445 (1975), J.W.Walker et al, J.Am.Chem.Soc., 110, 7170 (1988), S.C.Busman et al, J.Imaging Technol., 11 (4), 191 (1985), H.M.Houlihan et al, Macromolecules, 21, 2001 (1988), P.M.Collins et al, J.Chem.Soc., Chem.Comm., 532 (1972), S.Hayase et al, Macromolecules, 18, 1799 (1985), E.Reichman et al, J.Electrochem.Soc., Solid State Sci.Technol., 130 (6), F.M.Houlihan et al, Macromolecules, 21, 2001 (1988), the Europe patent 0290th and No. 750 -- said -- No. 046 or 083 -- said -- No. 156 or 535 Said 271,851 numbers and said 0,388,343 numbers, U.S. Pat. No. 3,901,710, The photo-oxide generating agent which has 0-nitrobenzyl type protective group of a publication in said 4,181,531 numbers, JP,60-198538,A, JP,53-133022,A, etc., M. TUNOOKA et al, Polymer Preprints Japan, 35 (8), G.Berner et al, J.Rad.Curing, 13 (4), W.J.Mijs et al, Coating Technol., 55 (697), 45 (1983), Akzo, H.Adachi et al, Polymer Preprints, Japan, 37 (3), the Europe patent 0199th and No. 672 -- said -- No. 84515 -- said -- No. 044 or 115 said -- No. 618,564 -- said -- No. 0101 or 122 and U.S. Pat. No. 4,371,605 -- Said 4,431,774 numbers, JP,64-18143,A, JP,2-245756,A, The compound which is represented by imino sulfonate given in JP,3-140109,A etc. and which photodissociates and generates a sulfonic acid, The JIAZO keto sulfone of a publication and a diazo disulfon compound can be mentioned to a disulfon compound given in JP,61-166544,A, JP,2-71270,A, etc., JP,3-103854,A, 3-103856, 4-210960, etc.

[0024] moreover, the basis which generates an acid by such light or the compound which introduced the compound into the principal chain or side chain of polymer -- for example M.E.Woodhouse et al, J.Am.Chem.Soc., 104, 5586 (1982), S.P.Pappas et al, J.Imaging Sci., 30 (5), 218 (1986), S.Kondo et al, Makromol.Chem., Rapid Commun., 9, 625 (1988), Y.Yamada et al, Makromol.Chem., 152, 153, 163 (1972), J.V.Crivello et al, J.Polymer Sci., Polymer Chem.Ed., 17, 3845 (1979), U.S. Pat. No. 3,849,137, the 3914407th JP,63-26653,A of a **** patent, The compound of a publication can be used for JP,55-164824,A, JP,62-69263,A, JP,63-146038,A, JP,63-163452,A, JP,62-153853,A, JP,63-146029,A, etc.

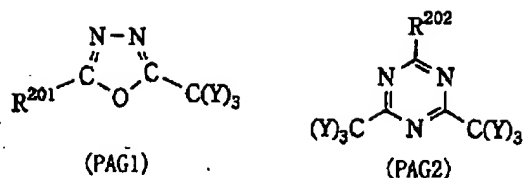
[0025] Furthermore, they are V.N.R.Pillai and Synthesis. (1), 1 (1980), A.Abad et al, and Tetrahedron Lett., (47) 4555 (1971), D.H.R.Barton et al and J.Chem.Soc., The compound which generates an acid by the light of a publication can also be used for (C), 329 (1970), U.S. Pat. No. 3,779,778, the Europe patent No. 126,712, etc.

[0026] In the compound which decomposes by irradiation of the above-mentioned activity beam of light or radiation, and generates an acid, especially the thing used effectively is explained below.

(1) S-triazine derivative expressed with the oxazole derivative or general formula (PAG2) expressed with the following general formula (PAG1) which the trihalomethyl group replaced.

[0027]

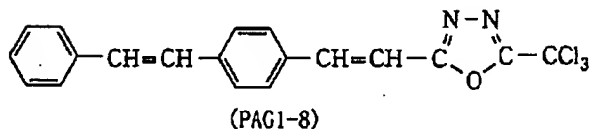
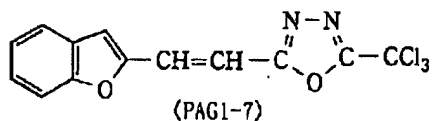
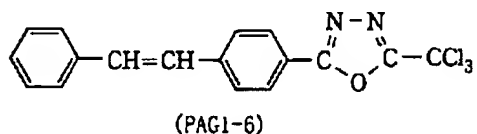
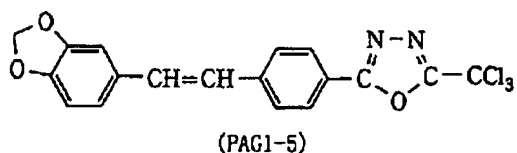
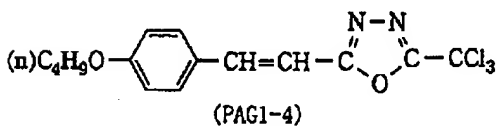
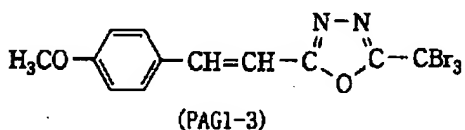
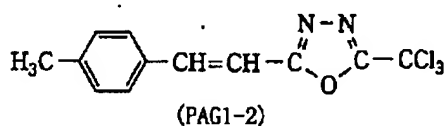
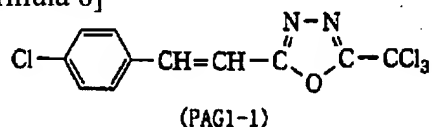
[Formula 7]



[0028] R201 shows among a formula the aryl group which is not replaced [substitution or] and an alkenyl machine, and R202 shows the aryl group which is not replaced [substitution or], an alkenyl machine, an alkyl group, and -C(Y)₃. Y shows a chlorine atom or a bromine atom. Although the following compounds can specifically be mentioned, it is not limited to these.

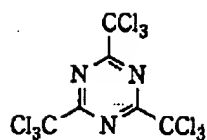
[0029]

[Formula 8]

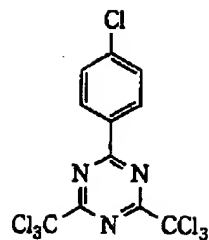


[0030]

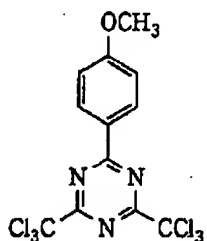
[Formula 9]



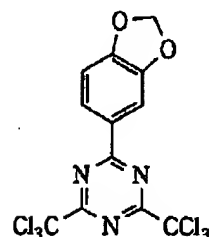
(PAG2-1)



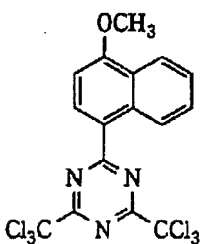
(PAG2-2)



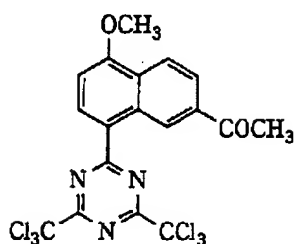
(PAG2-3)



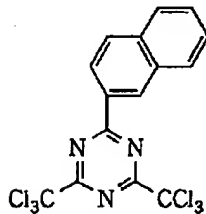
(PAG2-4)



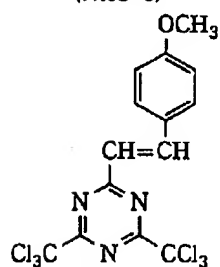
(PAG2-5)



(PAG2-6)



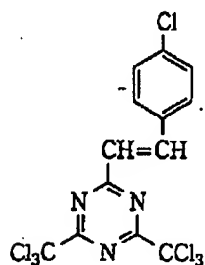
(PAG2-7)



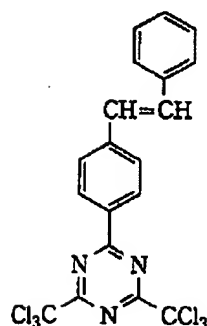
(PAG2-8)

[0031]

[Formula 10]



(PAG2-9)

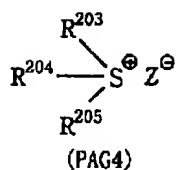
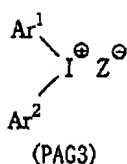


(PAG2-10)

[0032] (2) The iodonium salt expressed with the following general formula (PAG3), or sulfonium salt expressed with a general formula (PAG4).

[0033]

[Formula 11]



[0034] Formulas Ar1 and Ar 2 show respectively the aryl group which is not replaced [substitution or] independently here. As a desirable substituent, an alkyl group, a halo alkyl group, a cycloalkyl machine, an aryl group, an alkoxy group, a nitro group, a carboxyl group, an alkoxy carbonyl group, a HIRODOKISHI machine, a sulfhydryl group, and a halogen atom are mentioned.

[0035] R203, R204, and R205 show respectively the alkyl group which is not replaced [substitution or] and an aryl group independently. Preferably, they are the aryl group of carbon numbers 6-14, the alkyl groups of carbon numbers 1-8, and those substitution derivatives. As a desirable substituent, it is the alkoxy group of carbon numbers 1-8, the alkyl group of carbon numbers 1-8, a nitro group, a carboxyl group, a HIRODOKISHI machine, and a halogen atom to an aryl group, and they are the alkoxy group of carbon numbers 1-8, a carboxyl group, and an ARUKOSHIKI carbonyl group to an alkyl group.

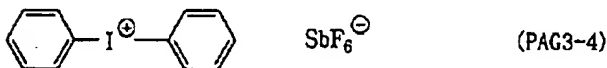
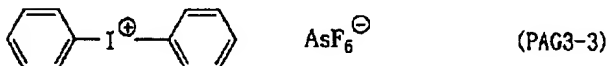
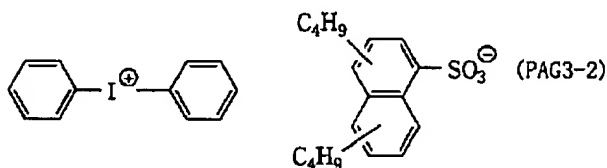
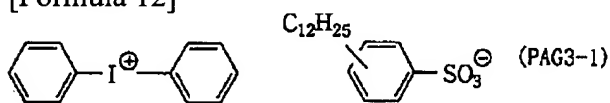
[0036] Z- shows an opposite anion, for example, is condensation polynuclear aromatic sulfonic-acid anions, such as perfluoro alkane sulfonic-acid anions, such as BF₄⁻, AsF₆⁻, PF₆⁻, SbF₆⁻, SiF₆²⁻, ClO₄⁻, and CF₃SO₃⁻, a pentafluoro benzenesulfonic-acid anion, and a naphthalene-1-sulfonic-acid anion, and an anthraquinone sulfonic acid. Although an anion, a sulfonic group content color, etc. can be mentioned, it is not limited to these.

[0037] Moreover, you may combine two, and Ar1 and Ar2 of R203, R204, and R205 through each single bond or substituent.

[0038] Although the compound shown below as an example is mentioned, it is not limited to these.

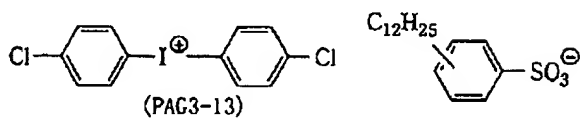
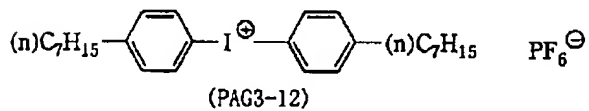
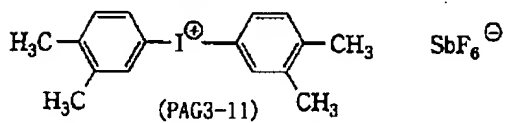
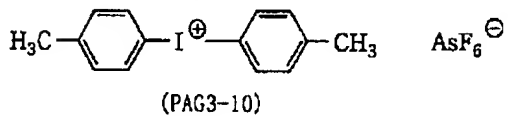
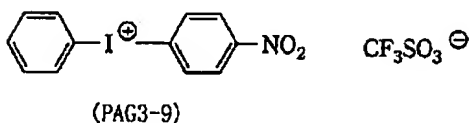
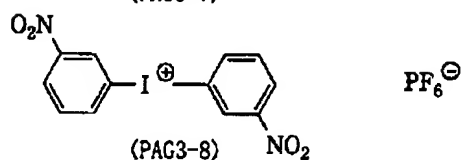
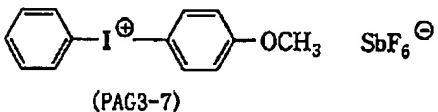
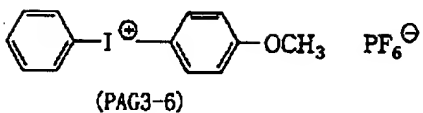
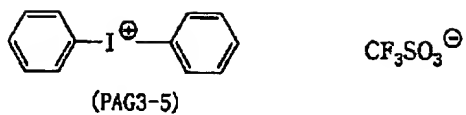
[0039]

[Formula 12]



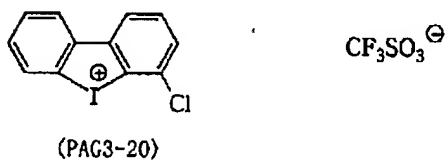
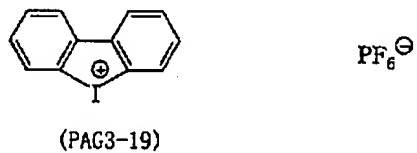
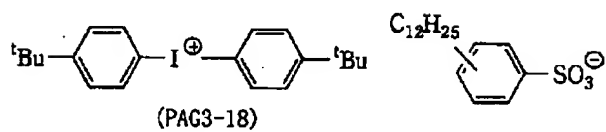
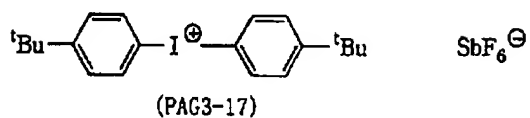
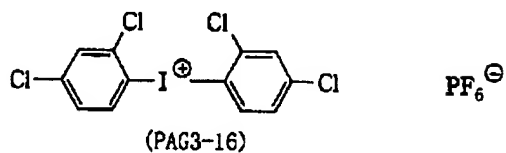
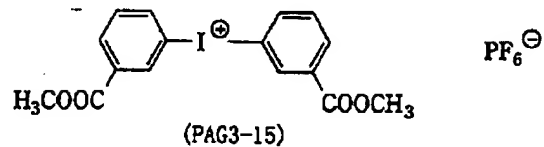
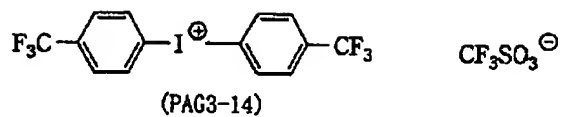
[0040]

[Formula 13]

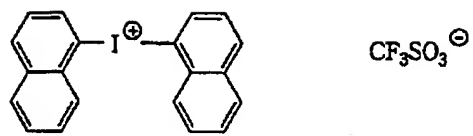


[0041]

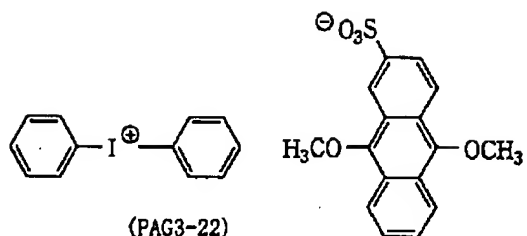
[Formula 14]



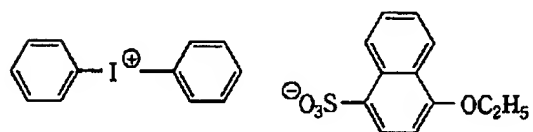
[0042]
[Formula 15]



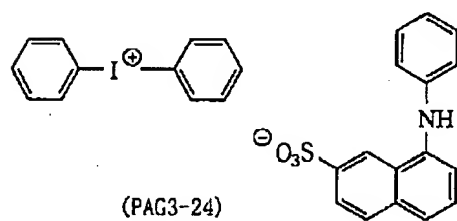
(PAG3-21)



(PAG3-22)



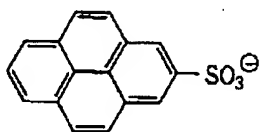
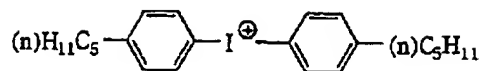
(PAG3-23)



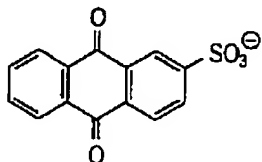
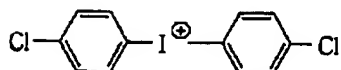
(PAG3-24)

[0043]

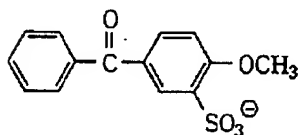
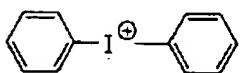
[Formula 16]



(PAG3-25)



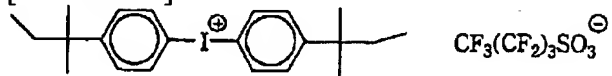
(PAG3-26)



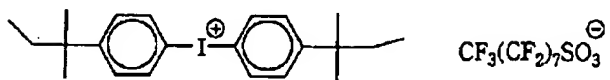
(PAG3-27)

[0044]

[Formula 17]



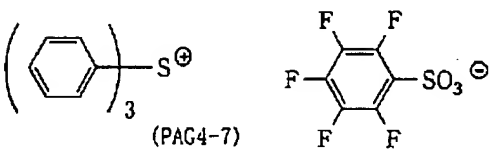
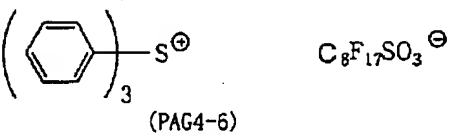
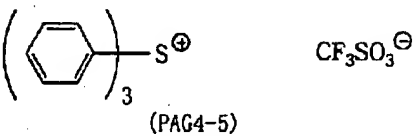
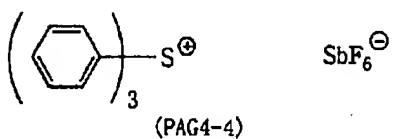
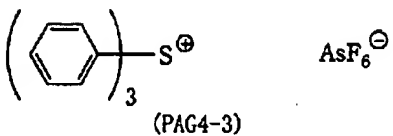
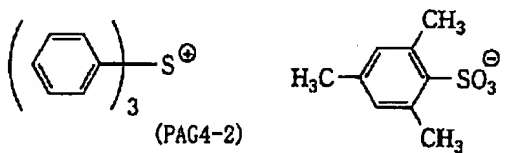
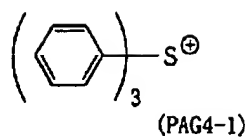
(PAG3-28)



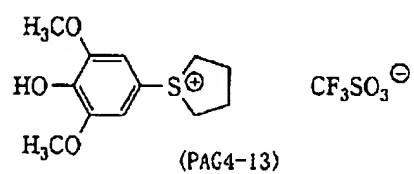
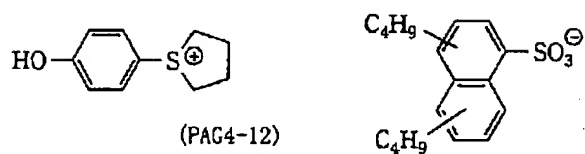
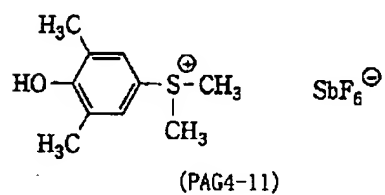
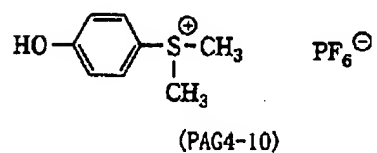
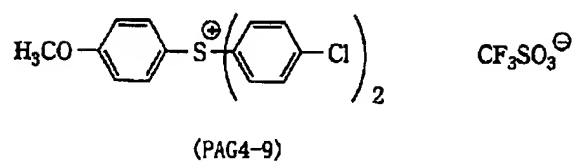
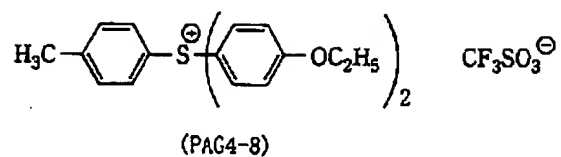
(PAG3-29)

[0045]

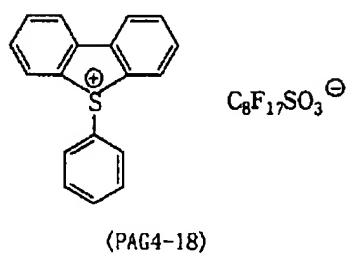
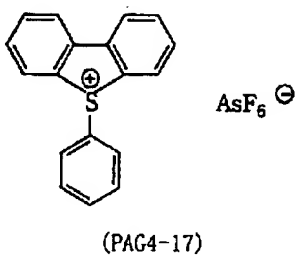
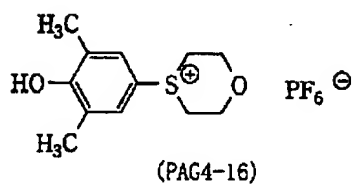
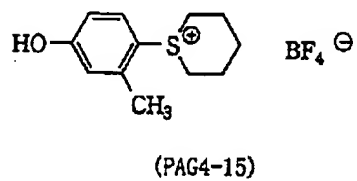
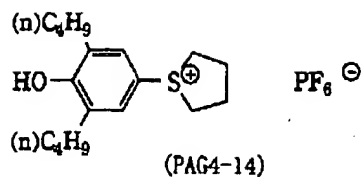
[Formula 18]



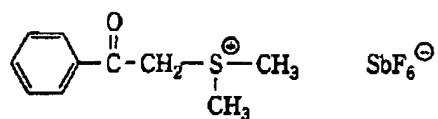
[0046]
[Formula 19]



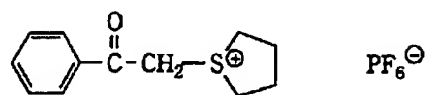
[0047]
[Formula 20]



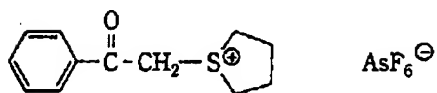
[0048]
 [Formula 21]

 SbF_6^-

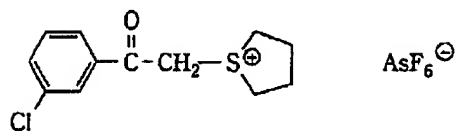
(PAG4-19)

 PF_6^-

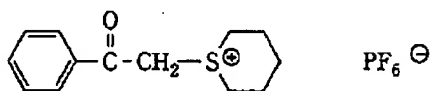
(PAG4-20)

 AsF_6^-

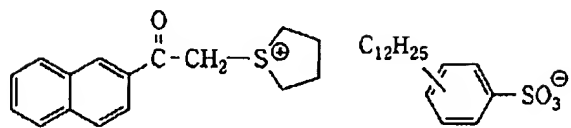
(PAG4-21)

 AsF_6^-

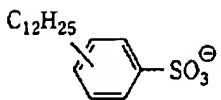
(PAG4-22)

 PF_6^-

(PAG4-23)

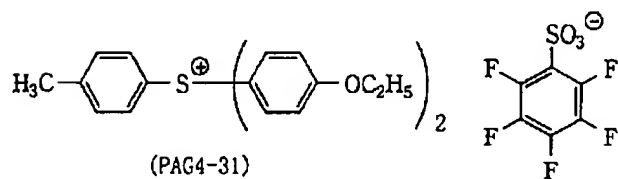
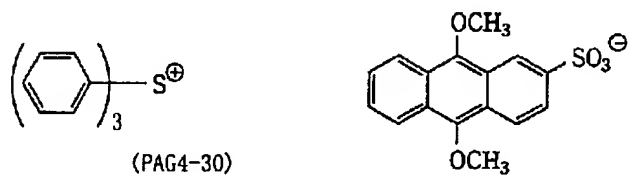
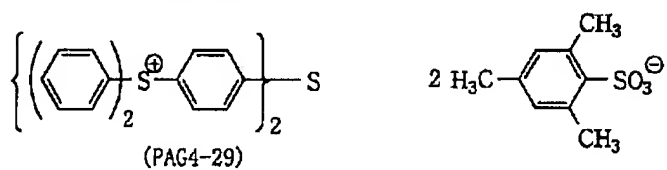
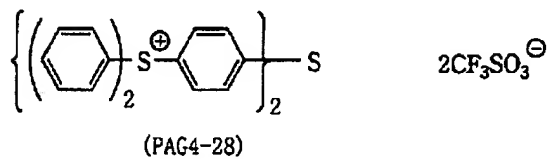
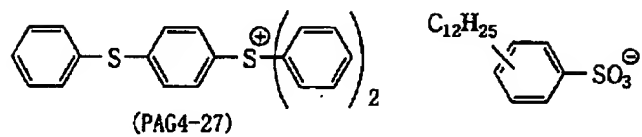
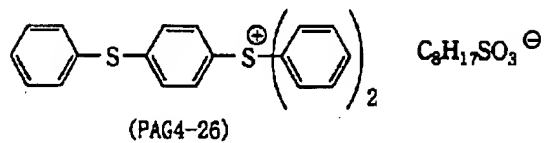
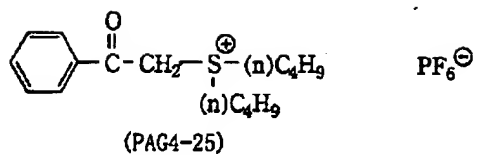


(PAG4-24)

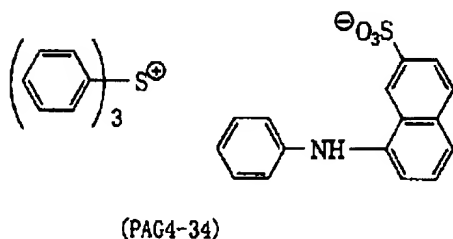
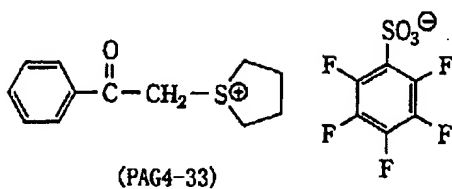
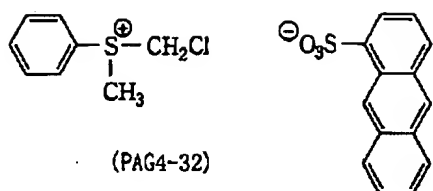


[0049]

[Formula 22]

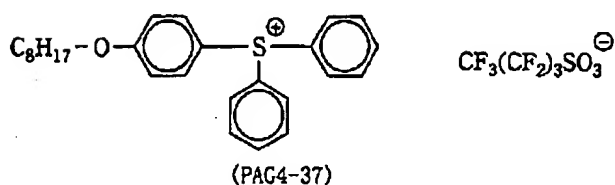
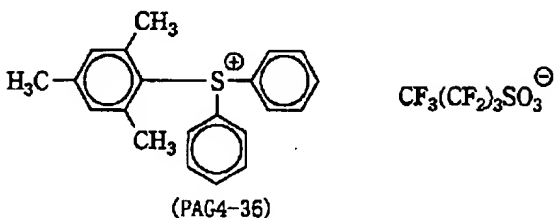
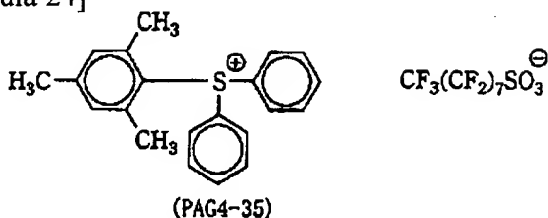


[0050]
[Formula 23]



[0051]

[Formula 24]

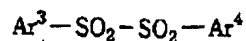


[0052] The above-mentioned onium salt shown by the general formula (PAG3) and (PAG4) is well-known. For example, J.W.Knapczyk et al, J.Am.Chem.Soc., 91, 145 (1969), A.L.Maycok et al, J.Org.Chem., 35, and 2532 (1970), E.Goethas et al, Bull.Soc.Chem.Belg., 73, and 546 (1964), H.M.Leicester, J.Ame.Chem.Soc., 51, 3587 (1929), J.V.Crivello et al, J.Polym.Chem.Ed., 18, 2677 (1980), It is compoundable by the method of a publication to U.S. Pat. No. 2,807,648 and said 4,247,473 numbers, JP,53-101331,A, etc.

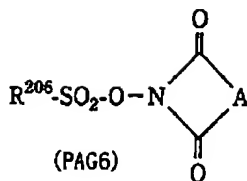
[0053] (3) The imino sulfonate derivative expressed with the disulfon derivative or general formula (PAG6) expressed with the following general formula (PAG5).

[0054]

[Formula 25]



(PAG5)

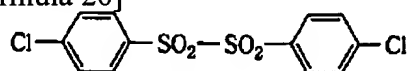


(PAG6)

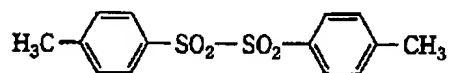
[0055] Ar3 and Ar4 show respectively the aryl group which is not replaced [substitution or] independently among a formula. R206 shows the alkyl group which is not replaced [substitution or] and an aryl group. A shows the alkylene machine which is not replaced [substitution or], an alkenylene group, and an arylene machine. Although the compound shown below as an example is mentioned, it is not limited to these.

[0056]

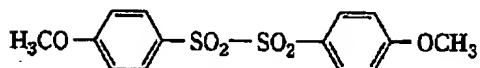
[Formula 26]



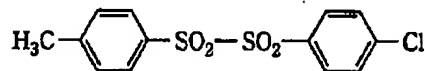
(PAG5-1)



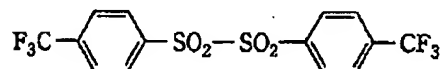
(PAG5-2)



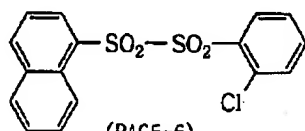
(PAG5-3)



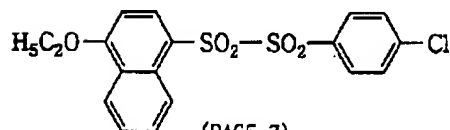
(PAG5-4)



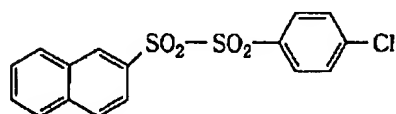
(PAG5-5)



(PAG5-6)



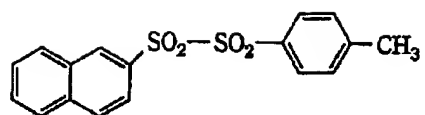
(PAG5-7)



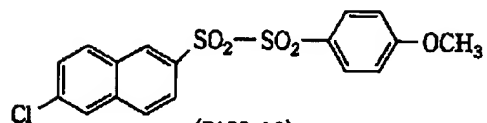
(PAG5-8)

[0057]

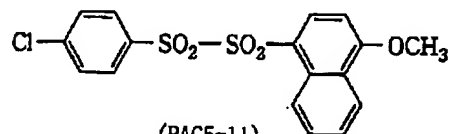
[Formula 27]



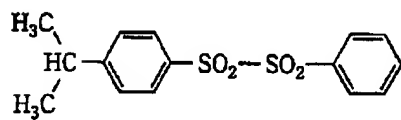
(PAG5-9)



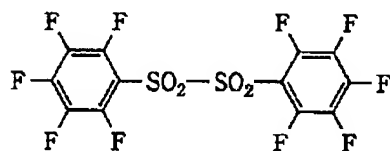
(PAG5-10)



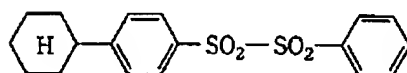
(PAG5-11)



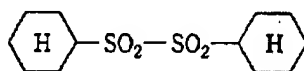
(PAG5-12)



(PAG5-13)



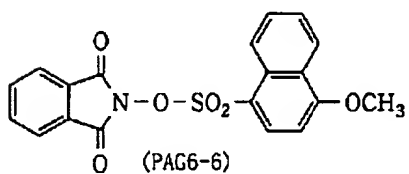
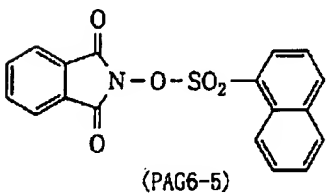
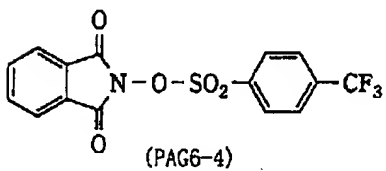
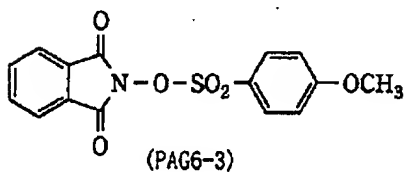
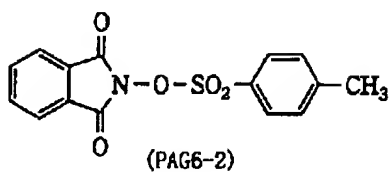
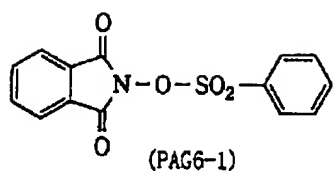
(PAG5-14)



(PAG5-15)

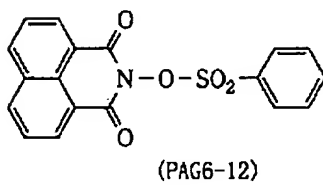
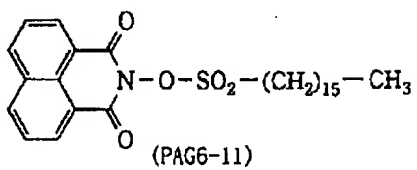
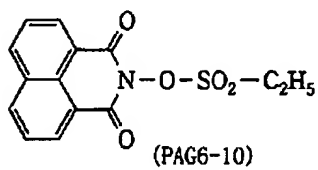
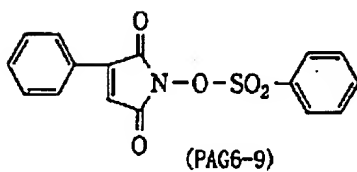
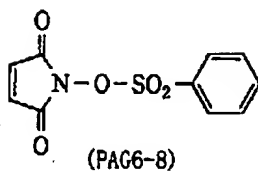
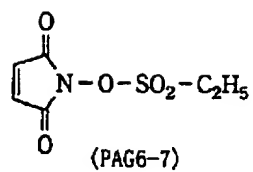
[0058]

[Formula 28]



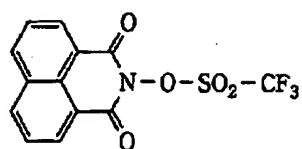
[0059]

[Formula 29]

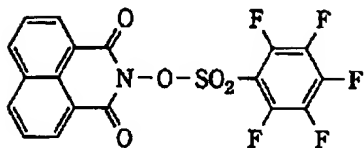


[0060]

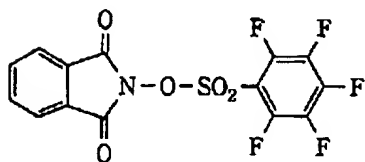
[Formula 30]



(PAG6-13)



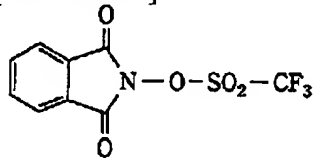
(PAG6-14)



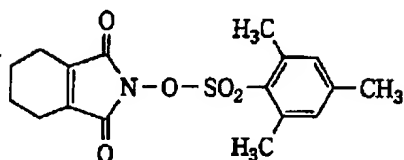
(PAG6-15)

[0061]

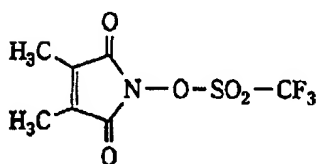
[Formula 31]



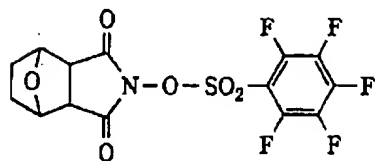
(PAG6-16)



(PAG6-17)



(PAG6-18)



(PAG6-19)

[0062] In the above-mentioned photo-oxide generating agent, especially a desirable thing is a compound whose acid which is shown by - (PAG3) (PAG6), and is generated by irradiation of an activity beam of light or radiation is an organic sulfonic acid. By using these photo-oxide generating agents, the positive

picture of high sensitivity and a rectangle pattern configuration can be acquired.

[0063] The addition of the compound which decomposes by irradiation of these activity beams of light or radiation, and generates an acid is usually used in 0.001 - 40% of the weight of the range on the basis of the total weight (except for an application solvent) of a resist constituent, and is preferably used in 0.1 - 5% of the weight of the range still more preferably 0.01 to 20% of the weight. It becomes [if there are few additions of the compound which decomposes by irradiation of an activity beam of light or radiation, and generates an acid than 0.001 % of the weight, sensitivity will become low, and if there are more additions than 40 % of the weight, the optical absorption of a resist will become high too much, and / aggravation of a profile and a process (especially BEKU) margin] narrow and is not desirable.

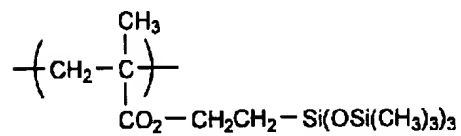
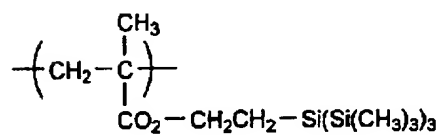
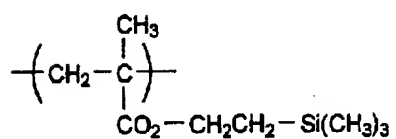
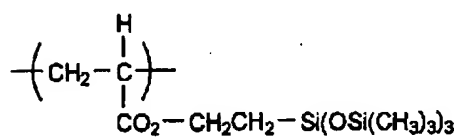
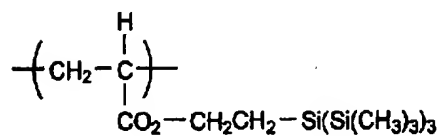
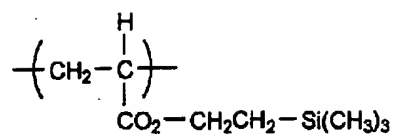
[0064] Next, the (B) above-mentioned acidolysis nature polymer (it is also called an acidolysis nature resin) is explained. In a formula (I), Y expresses a hydrogen atom, a methyl group, a cyano group, or a chlorine atom. L expresses single bond or a divalent connection machine. R' and R -- ", R''' express a straight chain or the alkyl group of branching, a phenyl group, a trialkylsilyl group, or a trialkyl silyloxy machine independently, respectively The combination of independent [which is chosen from the group which consists of an alkylene machine, a substitution alkylene machine, the cyclo alkylene machine that may have the bridged structure, an ether machine, a thioether machine, a carbonyl group, an ester machine, an amide group, a sulfonamide machine an urethane machine, and a urea machine as a divalent connection machine in Above L], or two bases or more is mentioned.

[0065] The basis expressed with the following formula can be mentioned as the alkylene machine in Above L, and a substitution alkylene machine. - R1 and R2 express a hydrogen atom, an alkyl group, a substitution alkyl group, a halogen atom, a hydroxyl group, or an alkoxy group among a [C(R1)] (R2) r-formula, and even if both are the same, they may differ. As an alkyl group, low-grade alkyl groups, such as a methyl group, an ethyl group, a propyl group, an isopropyl machine, and a butyl, are chosen from a methyl group, an ethyl group, a propyl group, and an isopropyl machine desirable still more preferably. As a substituent of a substitution alkyl group, a hydroxyl group, a halogen atom, and an alkoxy group can be mentioned. As an alkoxy group, the thing of 1-4 carbon numbers, such as a methoxy machine, an ethoxy basis, a propoxy group, and a butoxy machine, can be mentioned. As a halogen atom, a chlorine atom, a bromine atom, a fluorine atom, an iodine atom, etc. can be mentioned. r expresses the integer of 1-10. As a cyclo alkylene machine which may have the bridged structure, the thing of 5-8 carbon numbers is mentioned, and, specifically, a cyclo pentylene machine, a cyclo hexylene machine, a cyclo heptylene machine, a norbornylene group, etc. are mentioned.

[0066] R' and R -- in ", R''', as the above-mentioned alkyl group, the straight chain of carbon numbers 1-10 or the alkyl group of branching is desirable, is the straight chain of carbon numbers 1-6, or an alkyl group of branching more preferably, and is a methyl group, an ethyl group, n-propyl group, i-propyl group, n-butyl, i-butyl, s-butyl, and a t-butyl still more preferably As an alkyl group of a trialkylsilyl group, it is the straight chain of carbon numbers 1-6, or the alkyl group of branching, and a methyl group is [it is a methyl group, an ethyl group n-propyl group, i-propyl group, n-butyl, i-butyl, s-butyl, and t-butyl still more preferably, and] the most desirable especially. As an alkyl group of a trialkyl silyloxy machine, it is the straight chain of carbon numbers 1-6, or the alkyl group of branching, and a methyl group is [it is a methyl group, an ethyl group, n-propyl group, i-propyl group, n-butyl i-butyl, s-butyl, and t-butyl still more preferably, and] the most desirable especially. Although the following are mentioned as an example of the repeat unit expressed with the above-mentioned general formula (I), this invention is not limited to these examples.

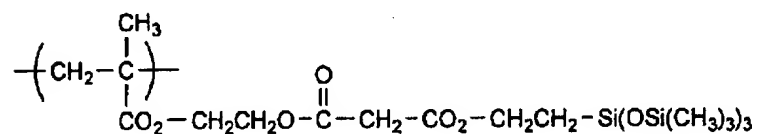
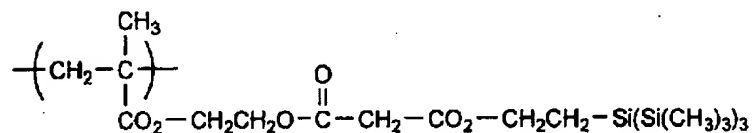
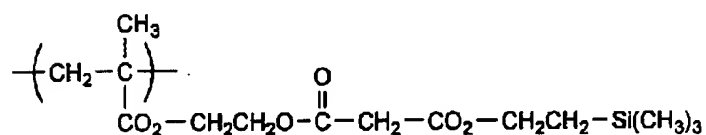
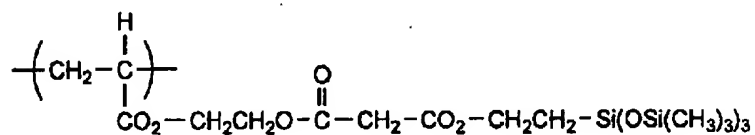
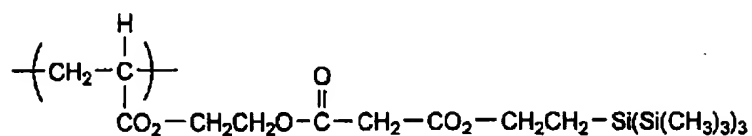
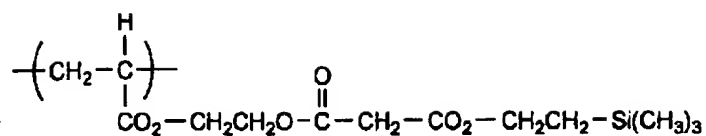
[0067]

[Formula 32]



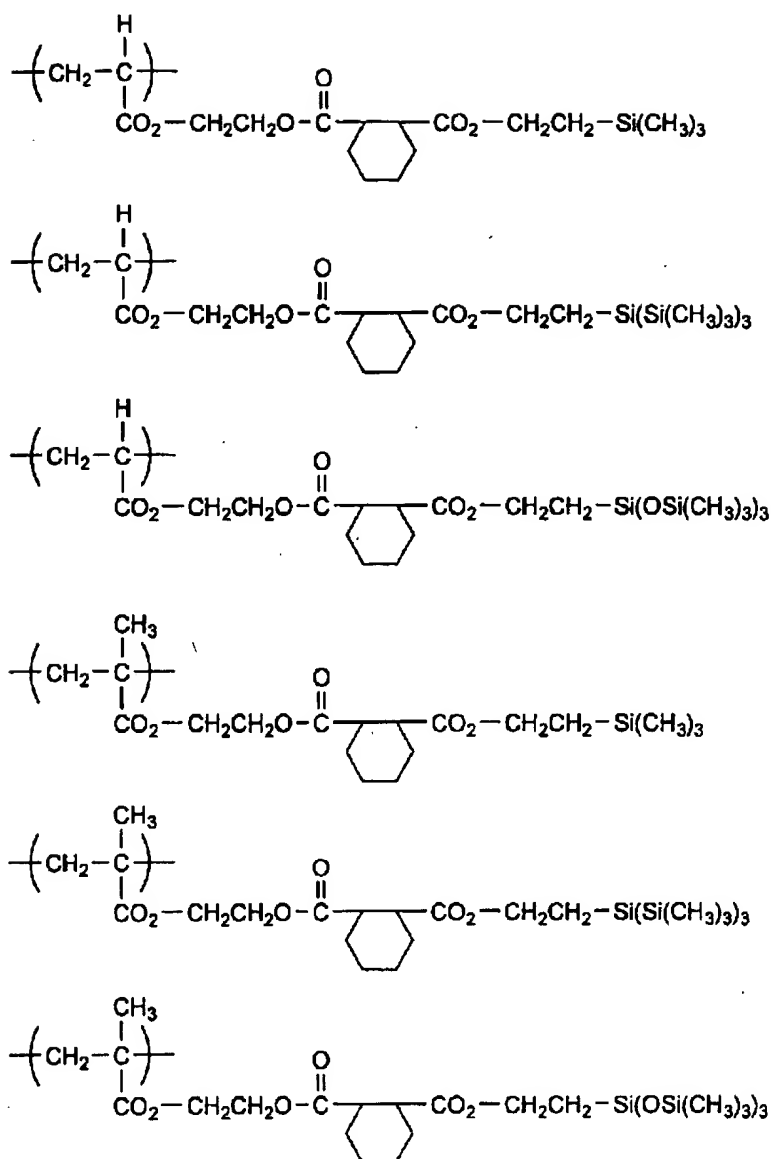
[0068]

[Formula 33]



[0069]

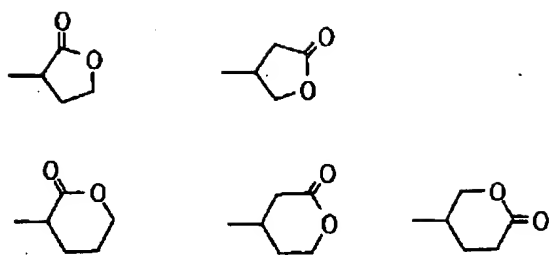
[Formula 34]



[0070] In a general formula (II), Y expresses a hydrogen atom, a methyl group, a cyano group, or a chlorine atom. Ra expresses the alkyl group of the straight chain or branching which may have the hydrogen atom or the substituent. Preferably, it is the alkyl group of carbon numbers 1-4, and, specifically, a methyl group, an ethyl group, n-propyl group, i-propyl group, n-butyl, i-butyl, t-butyl, s-butyl, etc. are mentioned. As a substituent of a straight chain or the alkyl group of branching, a phenoxy machine, a halogen atom, etc. which may have the alkoxy group of carbon numbers 1-4 and the substituent are mentioned here. Z expresses the atomic group which forms lactone structure with the carbon atom to combine. This lactone structure is lactone of 5 or 6 member ring preferably, and is lactone of the following structure more preferably.

[0071]

[Formula 35]



[0072] M expresses the divalent connection machine which is chosen from the group which consists of single bond or an alkylene machine, a substitution alkylene machine, the cyclo alkylene machine that may have the bridged structure, an arylene machine, a substitution arylene machine, an ester machine, a carbonyl group, an amide group, an ether machine, a thioether machine, an urethane machine, and a urea machine and which consists of combination of independent or two bases or more. The basis expressed with the following formula can be mentioned as the alkylene machine in Above M, and a substitution alkylene machine.

[0073] - R3 and R4 express a hydrogen atom, an alkyl group, a substitution alkyl group, a halogen atom, a hydroxyl group, or an alkoxy group among a [(R3) (R4)]_r-formula, and even if both are the same, they may differ. As an alkyl group, low-grade alkyl groups, such as a methyl group, an ethyl group, a propyl group, an isopropyl machine, and a butyl, are desirable still more desirable, and a methyl group, an ethyl group, a propyl group, and an isopropyl machine are mentioned. As a substituent of a substitution alkyl group, a hydroxyl group, a halogen atom, an alkoxy group, etc. can be mentioned. As an alkoxy group, the thing of the carbon numbers 1-4, such as a methoxy machine, an ethoxy basis, a propoxy group, and a butoxy machine, can be mentioned. As a halogen atom, a chlorine atom, a bromine atom, a fluorine atom, and an iodine atom can be mentioned. *r* expresses the integer of 1-10. as a cyclo alkylene machine which may have the bridged structure, **'s of carbon numbers 5-8 is mentioned, and, specifically, a xylene machine, a cyclo heptylene machine, a norbornylene group, etc. are mentioned to a cyclo pentylene machine and cyclo As an arylene machine, the ring machine of carbon numbers 6-10 is desirable, for example, a phenylene group and a naphthylene machine are mentioned. As a substituent of a substitution arylene machine, the alkoxy group of the carbon numbers 1-4, such as the alkyl group of the carbon numbers 1-4, such as a methoxy machine, an ethoxy basis, a propoxy group, and a butoxy machine, a halogen atom, a hydroxyl group, a methoxy machine, an ethoxy basis, a propoxy group, and a butoxy machine, is mentioned.

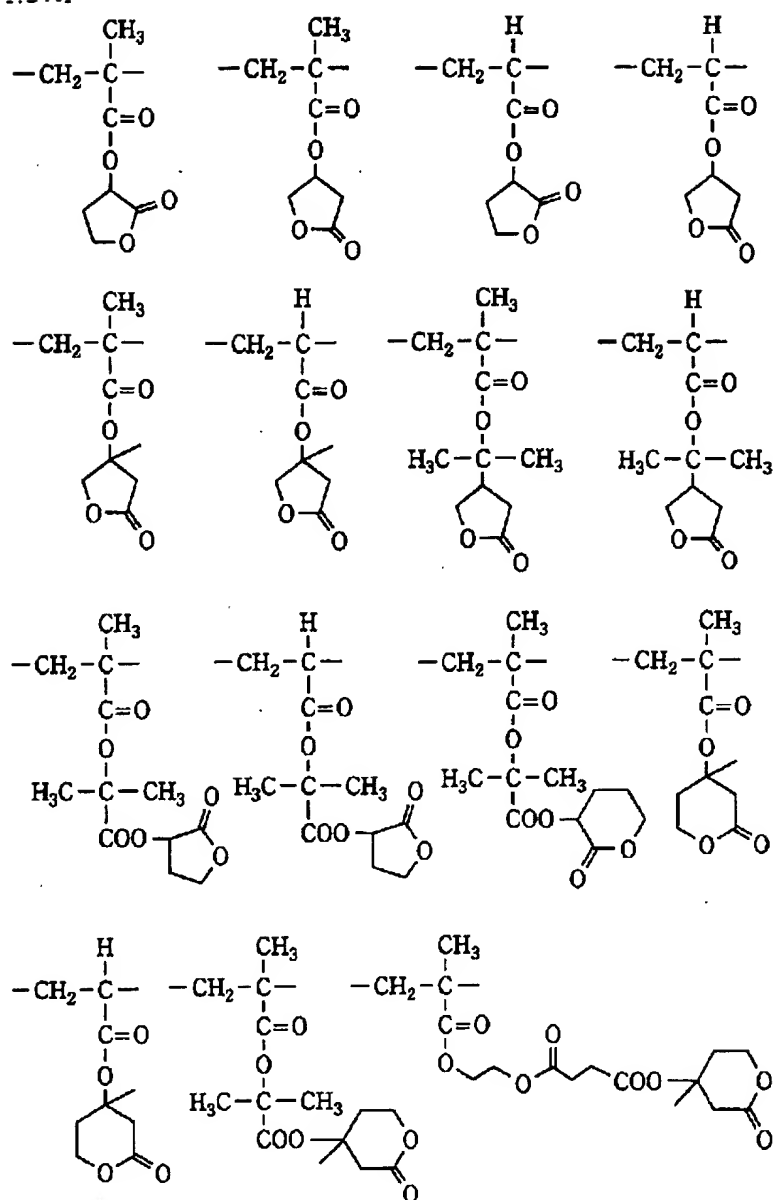
[0074] The structure where between an ester machine and M can be ****(ed) by operation of single bond and an acid is mentioned as structure of desirable M especially. As such structure, for example Single bond, -C(CH₃)₂-, -C(CH₂CH₃)₂-, -C(CH₃) (CH₂CH₃)-, -C(CH₃)₂-CO₂-, -C(CH₂CH₃)₂-CO₂-, -C(CH₃) (CH₂CH₃)-CO₂-, etc. are mentioned, and single bond, -C(CH₃)₂-, and -C(CH₃)₂-CO₂- are desirable especially.

[0075] In general formula (IIa) - (IIc), Y and Ra are Y, Ra, and homonymy of the aforementioned general formula (II). In a general formula (IIa), Rb and Rc express the alkyl group of the straight chain or branching which may have the hydrogen atom or the substituent. Specifically, a methyl group, an ethyl group, n-propyl group, i-propyl group, n-butyl, i-butyl, t-butyl, s-butyl, etc. are mentioned. As a substituent of a straight chain or the alkyl group of branching, a phenoxy machine, a halogen atom, etc. which may have the alkoxy group of carbon numbers 1-4 and the substituent are mentioned here. In a general formula (IIc), *n* expresses the integer of 2-4.

[0076] Although the example of a general formula (II) is given to below, this invention is not limited to these.

[0077]

[Formula 36]



[0078] although copolymerization of the resin concerning this invention may be carried out as what gives the repeat unit in which the following monomers constitute this resin from within the limits [the effect of this invention is acquired effectively], it is not limited to the following monomer. Thereby, fine tuning of the adhesion to the substrate of the performance required of the aforementioned resin, the solubility over (1) application solvent, (2) film-production nature (glass transition point), (3) alkali development nature, (4) ***** (relative-degree-of-intimacy water and alkali fusibility machine selection), and the (5) unexposed sections and (6) dry-etching resistance ** is attained especially. The compound which has one addition polymerization nature unsaturated bond chosen from acrylic esters, methacrylic esters, acrylamides, methacrylamide, an allyl compound, vinyl ether, and vinyl esters as such a copolymerization monomer, for example can be mentioned.

[0079] Specifically For example, acrylic esters, for example, alkyl (carbon atomic number of alkyl group has desirable thing of 1-10) acrylate for example, a methyl acrylate, an ethyl acrylate, and an acrylic-acid propyl -- An acrylic-acid amyl, acrylic-acid cyclohexyl, acrylic-acid ethylhexyl, An acrylic-acid octyl, an acrylic-acid-t-octyl, chlorethyl acrylate, 2-hydroxyethyl acrylate 2, 2-dimethyl hydroxypropyl acrylate, 5-hydroxy pentyl acrylate, trimethylol-propane monoacrylate, pentaerythritol monoacrylate, benzyl acrylate, methoxybenzyl acrylate, furfuryl acrylate, tetrahydrofurfuryl acrylate,

etc.; .

[0080] Methacrylic esters (the carbon atomic number of an alkyl group has the desirable thing of 1-10.), for example, an alkyl Ethyl methacrylate, propyl methacrylate, isopropyl methacrylate, Amyl methacrylate, hexyl methacrylate, cyclohexyl methacrylate, Benzyl methacrylate, crawl benzyl methacrylate, octyl methacrylate, 2-hydroxyethyl methacrylate, 4-hydroxy butyl methacrylate, 5-hydroxy pentyl methacrylate, 2, and 2-dimethyl-3-hydroxypropyl methacrylate, Trimethylol-propane monochrome methacrylate, pentaerythritol monochrome methacrylate, furfuryl methacrylate, tetrahydrofurfuryl methacrylate, etc.; .

[0081] Acrylamides, for example, an acrylamide, N-alkyl acrylamide, (As an alkyl group, there are the thing of the carbon atomic numbers 1-10, for example, a methyl group, an ethyl group, a propyl group, a butyl, t-butyl, a heptyl machine, an octyl machine, a cyclohexyl machine, a hydroxyethyl machine, etc.) N and N-dialkyl acrylamide (as an alkyl group, there are the thing of the carbon atomic numbers 1-10, for example, a methyl group, an ethyl group, a butyl, an isobutyl machine, an ethylhexyl machine, a cyclohexyl machine, etc.) ;, such as N-hydroxyethyl-N-methylacrylamide and an N-2-acetamide ethyl-N-acetyl acrylamide.

[0082] ;, such as methacrylamide, for example, methacrylamide, N-alkyl methacrylamide (as alkyl group, there are thing of carbon atomic numbers 1-10, for example, methyl group, ethyl group, t-butyl, ethylhexyl machine, hydroxyethyl machine, cyclohexyl machine, etc.), N, and N-dialkyl methacrylamide (there are an ethyl group, a propyl group, a butyl, etc. as an alkyl group.), and N-hydroxyethyl-N-methyl methacrylamide.

[0083] ;, such as an allyl compound (for example, an acetic-acid allyl compound, an allyl caproate, a caprylic-acid allyl compound, a lauric-acid allyl compound, a palmitic-acid allyl compound, a stearin acid allyl compound, a benzoic-acid allyl compound, an acetoacetic-acid allyl compound, a lactic-acid allyl compound, etc.), for example, allyl-compound ester, and allyloxy ethanol.

[0084] vinyl ether (for example, hexyl vinyl ether --), for example, alkyl vinyl ether Octyl vinyl ether, desyl vinyl ether, ethylhexyl vinyl ether, Methoxy ethyl vinyl ether, ethoxy ethyl vinyl ether, crawl ethyl vinyl ether, The 1-methyl -2, 2-dimethyl propyl vinyl ether, 2-ethyl butyl vinyl ether, Hydroxyethyl vinyl ether, diethylene-glycol vinyl ether, Dimethylaminoethyl vinyl ether, diethylamino ethyl vinyl ether, butylamino ethyl vinyl ether, benzyl vinyl ether, tetrahydrofurfuryl vinyl ether, etc.; .

[0085] ;, such as vinyl esters, for example, vinyl butyrate, vinyl iso butyrate, vinyl trimethyl acetate, vinyl diethyl acetate, a BINIRUBA rate, vinyl caproate, vinyl crawl acetate, vinyl dichloro acetate, vinyl methoxy acetate, vinyl butoxy acetate, a vinyl acetoacetate, vinyl lactate, vinyl-beta-phenyl butyrate, and vinyl cyclohexyl carboxylate.

[0086] Itaconic-acid dialkyls (for example, an itaconic-acid dimethyl, an itaconic-acid diethyl, an itaconic-acid dibutyl, etc.); there are an acrylic acid, a methacrylic acid, a crotonic acid, an itaconic acid, acrylonitrile, a methacrylonitrile, etc.

[0087] In the resin concerning this invention, the content of the repeat unit expressed with the repeat unit and general formula (II) which are expressed with a general formula (I) can take into consideration O₂ plasma-etching resistance of a desired resist, sensitivity, cracking prevention of a pattern, substrate adhesion, a resist profile, the resolution that is the requisite of a still more general resist, thermal resistance, etc., and can set them up suitably. the content of the repeat unit expressed with the repeat unit and general formula (II) which are generally expressed with the general formula (I) in the resin concerning this invention -- the inside of each and all the monomers repeat unit of a resin -- more than 10 mol % -- suitable -- desirable -- more than 20 mol % -- it is more than 25 mol % still more preferably [0088] moreover, the account of a top -- although the content in the resin of the repeat unit based on the monomer of the further copolymerization component can also be suitably set up according to the performance of a desired resist, it is desirable that it is 2 - 50% to the number of sum total mols of all the repeat units that generally constitute the resin concerning the resin of this invention, and it is 4 - 40% still more preferably 3 to 45% more preferably In 2 - 50% of range, the improvement effect according [the repeat unit based on the monomer of this further copolymerization component] to the further copolymerization component is demonstrated good.

[0089] The resin concerning this invention copolymerizes the monomer of this copolymerization component, when using a copolymerization component further with the monomer equivalent to the repeat unit expressed with the monomer and general formula (II) equivalent to the repeat unit expressed with a general formula (I), and it can copolymerize and compound it under existence of a polymerization catalyst.

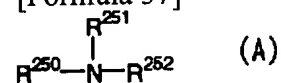
[0090] The weight average molecular weight of the resin concerning this invention is 1,000-200,000 preferably as a polystyrene reduced property by the GPC method. Since development nature will deteriorate or viscosity will become very high if weight average molecular weight exceeds 200,000 not much preferably, since degradation of thermal resistance or dry etching resistance is seen less than by 1,000, the result which is not not much desirable -- film production nature deteriorates -- is produced.

[0091] In the positive-type photoresist constituent of this invention, among [all] a resist solid content, the loadings in the whole constituent of the resin (polymer) concerning this invention have 40 - 99.99 desirable % of the weight, and are 50 - 99.97 % of the weight more preferably.

[0092] As for the positive-type photoresist constituent of this invention, it is desirable to contain an organic basic compound. The following are mentioned as an organic basic compound.

[0093]

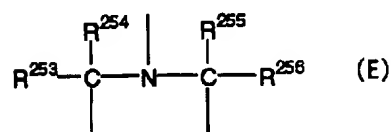
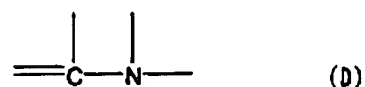
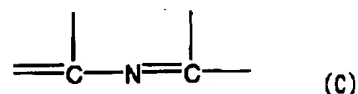
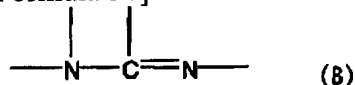
[Formula 37]



[0094] It is the aryl group of the substitution of R250, R251, and R252 being the same, or a difference, a hydrogen atom, the alkyl group of carbon numbers 1-6, the amino alkyl group of carbon numbers 1-6, the hydroxyalkyl machine of carbon numbers 1-6 or carbon numbers 6-20, or not replacing, and it may join together mutually and R251 and R252 may form a ring here.

[0095]

[Formula 38]



[0096] (R253, R254, R255, and R256 show the alkyl group of the same, or a difference and carbon numbers 1-6 among a formula)

[0097] Furthermore, a desirable compound is a nitrogen-containing basic compound which has two or more nitrogen atoms of different chemical environment in a monad, and is a compound which has especially the compound or alkylamino machine containing both ring structures containing the amino group and nitrogen atom which are not replaced [substitution or] preferably. As a desirable example, the aminopyridine which is not replaced [the guanidine which is not replaced / substitution or / substitution, or], The amino pyrrolidine which is not replaced [the amino alkyl pyridine which is not replaced / substitution or / substitution, or], The pyrazole which is not replaced [in DAZORU which is not replaced / substitution or / substitution, or], The pyrimidine which is not replaced [the pyrazine

which is not replaced / substitution or /, substitution, or], The amino alkyl morpholine which is not replaced [the amino morpholine which is not replaced / the piperazine which is not replaced / the pyrazoline which is not replaced / the imidazoline which is not replaced / the pudding which is not replaced / substitution or /, substitution, or /, substitution, or /, substitution, or /, substitution, or /, substitution, or] is mentioned. Desirable substituents are the amino group, an amino alkyl group, an alkylamino machine, an amino aryl group, an arylamino machine, an alkyl group, an alkoxy group, an acyl group, an acyloxy machine, an aryl group, an aryloxy group, a nitro group, a hydroxyl group, and a cyano group.

[0098] As a desirable concrete compound, guanidine, 1, and 1-dimethyl guanidine, 1, 1, 3, 3, -tetramethyl guanidine, 2-aminopyridine, 3-aminopyridine, 4-aminopyridine, 2-dimethylamino pyridine, 4-dimethylamino pyridine, 2-diethylamino pyridine, 2-(aminomethyl) pyridine, A 2-amino-3-methylpyridine, a 2-amino-4-methylpyridine, A 2-amino-5-methylpyridine, a 2-amino-6-methylpyridine, 3-aminoethyl pyridine, 4-aminoethyl pyridine, a 3-amino pyrrolidine, A piperazine, N-(2-aminoethyl) piperazine, N-(2-aminoethyl) piperidine, 4-amino -2, 2, 6, and 6-tetramethylpiperidine, 4-piperidino piperidine, A 2-imino piperidine, 1-(2-aminoethyl) pyrrolidine, a pyrazole, 3-amino-5-methyl pyrazole, 5 - Amino-3-methyl-1-p-tolyl pyrazole, A pyrazine, a 2-(aminomethyl)-5-methyl pyrazine, a pyrimidine, 2, 4-diamino pyrimidine, 4, 6-dihydroxy pyrimidine, 2-pyrazoline, 3-pyrazoline, an N-amino morpholine, N-(2-aminoethyl) morpholine, 1, a 5-diazabicyclo [4, 3, 0] nona-5-en, 1, a 8-diazabicyclo [5, 4, 0] undeca-7-en, 2, 4, 5-triphenyl imidazole, N-methyl morpholine, N-ethyl morpholine, The 3rd class morpholine derivatives, such as N-hydroxyethyl morpholine, N-benzyl morpholine, and cyclohexyl morpholino ethyl thiourea (CHMETU), Although the hindered amine (for example, thing given in this official report [0005]) of a publication is mentioned to JP,11-52575,A, it is not limited to this.

[0099] Especially a desirable example 1, a 5-diazabicyclo [4.3.0]-5-nonene, 1, 8-diazabicyclo [5.4.0]-7-undecene, 1, 4-diazabicyclo [2.2.2] octane, 4-dimethylamino pyridine, hexamethylenetetramine, 4, and 4-dimethyl imidazoline, Hindered amine, such as the 3rd class morpholines, such as pyrroles, pyrazoles, imidazole derivatives, pyridazines, pyrimidines, and CHMETU, and screw (1, 2, 2, 6, and 6-pen reservoir chill-4-piperidyl) SEBAGETO, can be mentioned.

[0100] Especially, 1, 5-diazabicyclo [4, 3, 0] nona-5-en, 1, 8-diazabicyclo [5, 4, 0] undeca-7-en, 1, and 4-diazabicyclo [2, 2, 2] octane, 4-dimethylamino pyridine, a hexamethylenetetramine, CHMETU, and screw (1, 2, 2, 6, and 6-pen reservoir chill-4-piperidyl) SEBAGETO are desirable.

[0101] These organic basic compounds are independent, or are combined two or more sorts and used. The amount of the organic basic compound used is usually 0.01 - 5 % of the weight preferably 0.001 to 10% of the weight to the total solid of a resist constituent. At less than 0.001 % of the weight, the effect of addition of the above-mentioned organic basic compound is not acquired. On the other hand, when it exceeds 10 % of the weight, there is an inclination for the development nature of the fall of sensitivity or the non-exposing section to get worse.

[0102] As for the positive-type photoresist constituent of this invention, it is desirable to contain a surfactant, and it is desirable to contain at least one sort of surfactants of a surfactant and a Nonion system surfactant which contain both a fluorochemical surfactant, a silicon system surfactant and a fluorine atom, and a silicon atom especially. Especially the surfactant that contains both a fluorochemical surfactant, a silicon system surfactant and a fluorine atom, and a silicon atom especially is desirable. As these surfactants, a surfactant JP,62-36663,A, JP,61-226746,A, JP,61-226745,A, JP,62-170950,A, JP,63-34540,A, JP,7-230165,A, JP,8-62834,A, JP,9-54432,A, and given in JP,9-5988,A can be mentioned, and the surfactant of the following marketing can also be used as it is. As a surfactant of marketing which can be used, a fluorochemical surfactant or silicon system surfactants, such as EFUTOPPU EF301 and EF303, (made in New Akita Chemicals), Fluorad 430 and FC 431 (Sumitomo 3M make), the megger fucks F171, F173, F176, F189, and R08 (Dainippon Ink make), Sir chlorofluocarbon S-382, and SCs 101, 102, 103, 104, 105, and 106 (Asahi Glass Co., Ltd. make), can be mentioned. Moreover, polysiloxane polymer KP-341 (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. make) can be used as a silicon system surfactant.

[0103] As other surfactants, specifically The polyoxyethylene lauryl ether, Polyoxyethylene stearylether, the polyoxyethylene cetyl ether, Polyoxyethylene alkyl ether, such as the polyoxyethylene oleyl ether Polyoxyethylene alkyl aryl ether, such as the polyoxyethylene octyl-phenol ether and the polyoxyethylene nonyl-phenol ether Polyoxyethylene polyoxypropylene block copolymers Sorbitan monolaurate, sorbitan monopalmitate, sorbitan monostearate, Sorbitan fatty acid esters, such as sorbitan monooleate, sorbitan trioleate, and sorbitan tristearate Polyoxyethylene sorbitan monolaurate, polyoxyethylene sorbitan monopalmitate, Nonion system surfactants, such as polyoxyethylene sorbitan fatty acid ester, such as polyoxyethylenesorbitan monostearate, polyoxyethylene sorbitan trioleate, and polyoxyethylene sorbitan tristearate, etc. can be mentioned. The loadings of a surfactant are usually 0.01 % of the weight - 1 % of the weight preferably on the basis of the solid content in the constituent of this invention 0.001 % of the weight to 2% of the weight. You may add independently and these surfactants can also be added in some combination.

[0104] The positive-type photoresist constituent of this invention as an application solvent Propylene-glycol-monomethyl-ether acetate, Propylene-glycol monoalkyl ether acetate, such as propylene-glycol monoethyl ether acetate Lactic-acid alkyl ester, such as a methyl lactate and an ethyl lactate, a propylene glycol monomethyl ether, Propylene-glycol monoalkyl ether, such as the propylene-glycol monoethyl ether Ethylene glycol monoalkyl ether, such as an ethylene glycol monomethyl ether and ethylene glycol monoethyl ether Ethylene glycol monoalkyl ether acetate, such as ethylene-glycol-monomethyl-ether acetate and ethylene glycol monoethyl ether acetate 2-heptanone, gamma-PUCHIRO lactone, a methoxy methyl propionate, Alkoxy propionic-acid alkyls, such as an ethoxy ethyl propionate It is applied using at least one sort of solvents chosen from pyruvic-acid alkyl ester [, such as a pyruvic-acid methyl and pyruvic-acid ethyl,], N-methyl pyrrolidone, N, and N-dimethylacetamide, a dimethyl sulfoxide, etc.

[0105] Preferably, propylene-glycol-monomethyl-ether acetate, propylene-glycol monoethyl ether acetate, a methyl lactate, and an ethyl lactate are mentioned. Although mixed and used, since the number of development defects is reduced, these solvents have independent or especially the desirable thing for which one or more sorts of solvents are chosen, mixed and used from propylene-glycol monoalkyl ether acetate and each of lactic-acid alkyl ester. Here, as for these mixing ratios, 95 / 5 - 30/70 are desirable at a weight ratio. The positive-type photoresist constituent of this invention can be made to contain the compound which promotes the solubility over an acidolysis nature lysis inhibition compound, a color, a plasticizer, surfactants other than the above, a photosensitizer, and a developer further if needed.

[0106] Such a positive-type photoresist constituent of this invention is applied on a substrate, and forms a thin film. The thickness of this paint film has desirable 0.4-1.5 micrometers. The above-mentioned constituent can be exposed through a predetermined mask after an application by the suitable methods of application, such as a spinner and a coating machine, on a substrate (example : silicon / diacid-ized silicon covering) which is used for manufacture of a precision integrated circuit device, and a good resist pattern can be obtained by developing negatives by performing BEKU. As an exposure light, 250nm or less is far ultraviolet rays with a wavelength of 220nm or less more preferably here. Specifically, a KrF excimer laser (248nm), an ArF excimer laser (193nm), F2 excimer laser (157nm), an X-ray, an electron beam, etc. are mentioned, and especially an ArF excimer laser (193nm) is desirable.

[0107] As a developer of the positive-type photoresist constituent for far-ultraviolet-rays exposure of this invention A sodium hydroxide, a potassium hydroxide, a sodium carbonate, a sodium silicate, Inorganic alkali, such as a meta-sodium silicate and aqueous ammonia, an ethylamine, Secondary amines, such as primary amines, such as n propylamine, a diethylamine, and G n butylamine Tertiary amines, such as a triethylamine and a methyl diethylamine, a dimethylethanolamine, Alkaline solution, such as annular amines, such as quarternary ammonium salt, such as alcoholic amines, such as a triethanolamine, tetramethylammonium hydroxide, and tetraethylammonium hydroxide, a pyrrole, and PIHERIJIN, can be used. Furthermore, alcohols and a surfactant can also be used for the above-mentioned alkaline solution, carrying out suitable amount addition.

[0108] Although etching by the oxygen plasma of a lower layer organic poly membrane is performed by using the upper resist pattern as a protection mask when using the resist by the positive-type photoresist constituent of this invention as an upper resist of a two-layer resist, this upper resist has sufficient

resistance over oxygen plasma. Although it depends for the oxygen plasma resistance of the positive-type photoresist constituent of this invention also on a silicone content, and the etching system and etching conditions of the upper resist, sufficiently large etch selectivity (etch-rate ratio of a lower layer and the upper resist) can be taken with 10-100.

[0109] Moreover, in the pattern formation method by the positive-type photoresist constituent of this invention, an organic poly membrane is first formed on a processed substrate. this organic poly membrane -- various kinds -- a well-known photoresist is sufficient, for example, each series of FH series made from FUJIFIRUMUORIN, FHi series or the OiR series by the aurin company, and the PFI series by Sumitomo Chemical Co., Ltd. can be illustrated Formation of this organic poly membrane dissolves these in a suitable solvent, and is performed by applying the solution obtained by the SUPINKO 1 TO method, the spray method, etc. Subsequently, the film of the positive-type photoresist constituent of this invention is formed on the 1st layer of the above-mentioned organic poly membrane. This dissolves resist material in a suitable solvent like the 1st layer, and is performed by applying the solution obtained by the spin coat method, the spray method, etc. Although the obtained two-layer resist is given to a pattern formation process next, pattern formation processing is first performed on the film of the photoresist constituent of the 2nd layer, i.e., the upper layer, as the 1st phase. By performing mask alignment if needed and irradiating a high-energy line through this mask, the photoresist constituent of an irradiation portion is made meltable in alkali solution, negatives are developed in alkali solution, and a pattern is formed.

[0110] Subsequently, although an organic poly membrane is etched as the 2nd phase, this operation is carried out by oxygen plasma etching by using the pattern of the film of the above-mentioned resist constituent as a mask, and forms the detailed high pattern of an aspect ratio. Etching of the organic poly membrane by this oxygen plasma etching is the completely same technology as plasma ashing used in the case of the exfoliation of a resist film performed after the end of etching processing of the substrate by the conventional photoetching operation. This operation can be carried out as reactant gas, i.e., etching gas, using oxygen by for example, the cylindrical shape plasma etching system and the parallel Hirasaka type plasma etching system. Furthermore, although processing of a substrate is performed by using this resist pattern as a mask, as a processing method, the dry etching methods, such as sputter etching, gas plasma etching, and ion beam etching, can be used.

[0111] The etching processing by the two-layer film resist method containing the resist film of this invention is completed by exfoliation operation of a resist film. Exfoliation of this resist layer can only be carried out by dissolution processing of the organic polymeric materials of the 1st layer. These organic polymeric materials are arbitrary photoresists, and since it has not deteriorated at all in the above-mentioned photo etching operation (hardening etc.), the organic solvent of the photoresist of each **** itself can be used. Or it is also possible to exfoliate by processing of plasma etching etc., without using a solvent.

[0112]

[Example] Hereafter, although an example explains this invention still more concretely, this invention is not limited to the following examples.

[0113] The synthetic example 1 (composition of a resin (1))

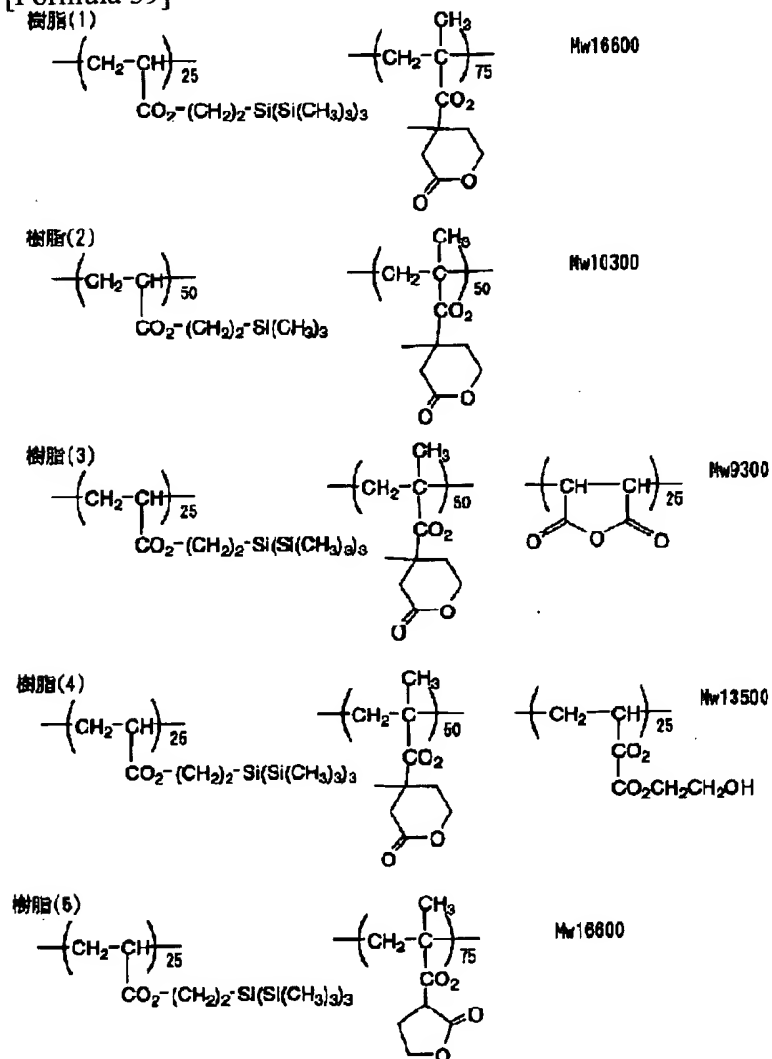
Tris (trimethylsilyl)-2-hydroxyethyl silane 29.1g was added to dryness THF200ml, and 4-dimethylamino pyridine 11.2g was added there. After cooling reaction mixture at 0 degree C, acrylic acid chloride 14.0g was dropped there over 1 hour. It was made to react for further 5 hours, returning reaction mixture to a room temperature. After condensing reaction mixture under reduced pressure, the acrylate monomer was obtained with the silica gel column chromatography. This acrylate monomer 17.3g was made to dissolve in THF mevalonic-lactone-methacrylate 29.7g compounded by the method of a publication to JP,9-90637,A, and the solution of 40% of solid contents was prepared to it. This was taught to the 3 TSU mouth flask and it heated at 60 degrees C under the nitrogen air current. the place by which reaction temperature was stabilized -- the Wako Pure Chem initiator V-60 -- one-mol% -- the reaction was made to start in addition After making it react for 6 hours and diluting reaction mixture with THF to double precision, it supplied in a lot of hexanes, and white fine particles were deposited.

Filtration ejection of the fine particles which deposited was carried out, it dried and the resin (1) was obtained. As a result of GPC measurement, the molecular weight of the obtained resin (1) made polystyrene the correlation sample, and was 16600 in the weighted mean.

[0114] Resin (2) - (7) was obtained by the same method as the above. The above-mentioned resin (1) The mole fraction and weight average molecular weight of each repeat unit of - (7) are shown below.

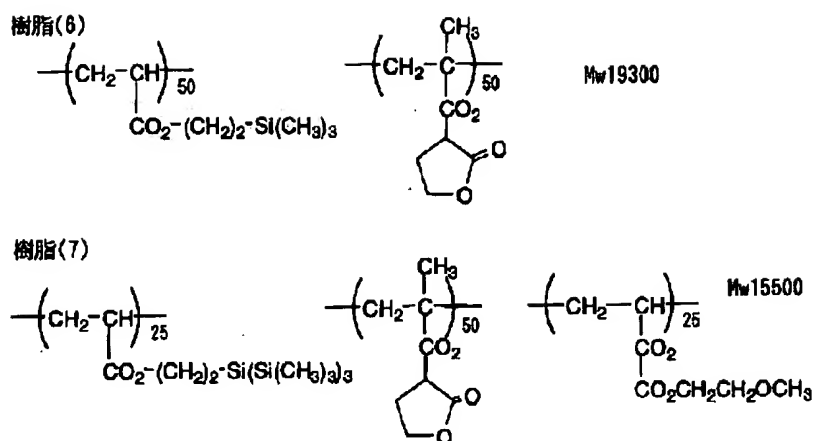
[0115]

[Formula 39]



[0116]

[Formula 40]



[0117] (Example 1) Triphenylsulfonium perfluoro octane sulfonate 0.12g, DBU(1, 8-diazabicyclo [5.4.0]-7-undecene) 0.12g, and 0.01g (W-1) of surfactants were dissolved in propylene-glycol-monomethyl-ether acetate (PGMEA) 19.2g as a compound which generates an acid by resin (1)2g and exposure as an acidolysis nature polymer component, the MF was carried out by the 0.1-micrometer membrane filter, and resist liquid was obtained.

[0118] a silicon wafer -- a FHi-028D resist (FUJIFUJIRUMU aurin company make, resist for i lines) -- the product made from canon -- it applied using coating-machine CDS-650, and and 90 degrees C of homogeneous membranes of 0.83 micrometers of thickness were obtained [for 90 seconds] Thickness was set to 0.71 micrometers when this was heated 200 more degrees C for 3 minutes. the resist liquid besides adjusted above -- an application -- and 90 degrees C was painted by 0.20-micrometer thickness [for 90 seconds]

[0119] In this way, it exposed, loading an ArF excimer laser stepper with a resolution mask for the obtained wafer, and changing light exposure and a focus. the tetramethylammonium hydronalium oxide developer (2.38%) after heating 120 degrees C for 90 seconds in a clean room after that -- for 60 seconds -- developing negatives -- distilled water -- a rinse -- it dried and the pattern was obtained When observed with the scanning electron microscope, 0.13-micrometer the line/space were resolving by sensitivity 18 mJ/cm². The rectangle nature of a cross section was Evaluation A.

[0120] In addition, three-stage evaluation compared the rectangle nature of a cross section as follows. That is, the angle of a substrate and the side attachment wall of a resist pattern was measured, and B evaluation and the less than 70-degree thing were considered [80 degrees or more 90 degrees or less] for A evaluation, and 70-degree or more less than 80-degree thing as C evaluation. Furthermore, etching gas was made into oxygen using ULVAC parallel monotonous type reactive-ion-etching equipment, and etching processing of the above-mentioned wafer was carried out for 15 minutes on condition that pressure the toll of 20mm, and impression power 100mW/cm². The result was observed with the scanning electron microscope. The pattern shift of 0.12-micrometer pattern was 0.005 micrometers.

[0121] Moreover, the resist film was applied by 0.5-micrometer thickness on the 6 inches raise in basic waxes silicon substrate, and 140 degrees C dried for 60 seconds on the vacuum adsorption equation hot plate. Next, after carrying out stepper exposure through the test mask of 0.35-micrometer contact hole pattern (hole duty ratio 1:3), exposure afterbaking was performed for 90 seconds at 120 degrees C. It rinsed for 30 seconds after the paddle development for 60 seconds, and with pure water with the TMAH developer (tetramethylammonium hydroxide solution) 2.38% succeedingly, and spin dryness was carried out. In this way, the primary data value measured and obtained [number / of development defects] by KLA-2112 Made from a KEERUE ten call opportunity in the obtained sample was made into the number of development defects.

[0122] Except having used the acidolysis nature polymer shown in Table 1, respectively, the acid generator, the solvent, the organic-base compound, and the surfactant instead of the acidolysis nature polymer (resin) in examples 2-11 and example of comparison 1 example 1, the acid generator, the

solvent, the organic-base compound, and the surfactant, it was made completely the same as an example 1, the positive-type photoresist was adjusted, and exposure, development, and etching processing were performed like the example 1. The obtained performance was shown in Table 2.

[0123]

[Table 1]

表 1

	酸分解性樹脂	酸発生剤	溶剤	有機塩基	界面活性剤
実施例 1	樹脂(1)	PAG 4-6	PGMEA	DBU	W-1
実施例 2	樹脂(2)	PAG 3-5	PGMEA	DBU	W-1
実施例 3	樹脂(3)	PAG 3-3 4	PGMEA	TPI	W-2
実施例 4	樹脂(4)	PAG 4-6	EL	DBU	W-3
実施例 5	樹脂(5)	PAG 4-6	PGMEA	DMAP	W-4
実施例 6	樹脂(6)	PAG 4-5	PGMEA	TPI	W-1
実施例 7	樹脂(7)	PAG 6-4	EL	DBU	W-1
実施例 8	樹脂(1)	PAG 4-2 6	PGMEA	DBU	W-2
実施例 9	樹脂(1)	PAG 4-5	PGMEA	DBU	W-1
実施例 10	樹脂(1)	PAG 4-2	PGMEA	DBU	W-1
実施例 11	樹脂(1)	PAG 4-7	PGMEA	DBU	W-2
比較例 1	樹脂 R 1	PAG 4-6	PGMEA	DBU	W-1

DMAP : 4-ジメチルアミノピリジン

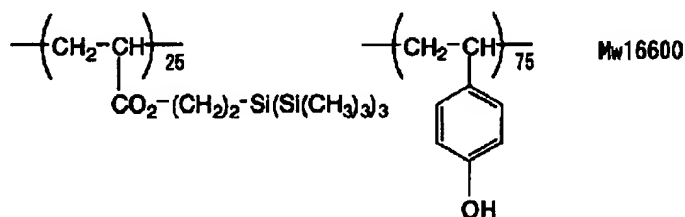
TPI : 2, 4, 5-トリフェニルイミダゾール

[0124] In Table 1, the resin R1 used for the example of comparison is the thing of the following structure.

[0125]

[Formula 41]

樹脂 R 1



[0126] In the synthetic example 1, the resin R1 was compounded by deacetylating by making 4-dimethylamino pyridine into a catalyst among the methanol, after using 4-acetoxy styrene 18.0g and performing a polymerization instead of mevalonic lactone methacrylate.

[0127] Moreover, as a surfactant, it is the W-1: megger fuck F176 (Dainippon Ink make) (fluorine system).

W-2: Megger fuck R08 (Dainippon Ink make) (a fluorine and silicone system)

W-3: Polysiloxane polymer KP-341 (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. make)

W-4: EL which is a polyoxyethylene nonylphenyl ether solvent expresses an ethyl lactate, and a partially aromatic solvent expresses a weight ratio.

[0128]

[Table 2]

表 2

	解像力 (μm)	感度 (mJ/cm^2)	矩形性	寸法シフト	現像欠陥数
実施例 1	0.13	18	A	0.005	56
実施例 2	0.13	20	A	0.006	81
実施例 3	0.13	19	B	0.005	64
実施例 4	0.13	18	B	0.006	57
実施例 5	0.13	21	A	0.005	49
実施例 6	0.13	19	A	0.006	52
実施例 7	0.14	25	A	0.005	57
実施例 8	0.13	27	B	0.005	58
実施例 9	0.13	24	A	0.006	56
実施例 10	0.14	28	B	0.006	46
実施例 11	0.12	19	B	0.010	64
比較例 1	0.15	34	C	0.015	85

[0129] As shown in the above-mentioned table 2, the positive-type photoresist constituent of this invention has the outstanding sensitivity and outstanding resolution, and its rectangle nature of a pattern is good, and it is understood that the pattern shift and the number of development defects are mitigated remarkably.

[0130] Instead of an aligner ArF stepper, except having used and exposed the KrF stepper (FPA made from Canon- 3000 EX3), it experiments like the above and the constituent of examples 12-15, the example of comparison 2 above-mentioned examples 1-4, and the example 1 of comparison is shown in the following table 3 by making the result into examples 12-15 and the example 2 of comparison.

[0131]

[Table 3]
表 3

	解像力 (μm)	感度 (mJ/cm^2)	矩形性	寸法シフト	現像欠陥数
実施例 12	0.15	36	A	0.007	63
実施例 13	0.16	30	A	0.007	69
実施例 14	0.15	29	B	0.007	62
実施例 15	0.16	33	B	0.008	56
比較例 2	0.18	44	C	0.016	95

[0132] As shown in the above-mentioned table 3, the positive-type photoresist constituent of this invention has the outstanding sensitivity and outstanding resolution, and its rectangle nature of a pattern is good, and it is understood that the pattern shift and the number of development defects are mitigated remarkably.

[0133]

[Effect of the Invention] this invention is high sensitivity in manufacture of a semiconductor device, and the resist pattern which has the high resolution of 0.15 micrometers or less, and moreover has a rectangle configuration is given, and the wettability to a developer is good and can offer a positive-type photoresist constituent with few development defects. Moreover, in the two-layer resist method, a pattern shift can offer a small positive-type photoresist constituent in the case of the pattern imprint to the lower layer in an oxygen plasma etching process.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

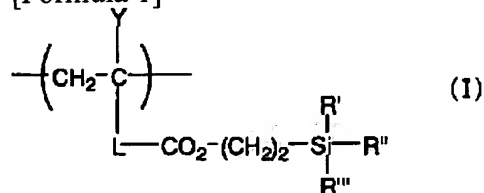
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

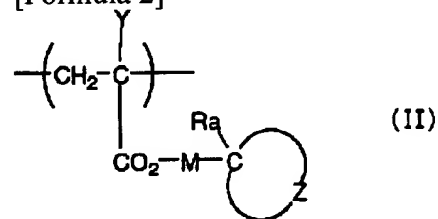
[Claim 1] The positive-type photoresist constituent characterized by containing the acidolysis nature polymer containing the repeat unit expressed with a general formula (I) at least, and the repeat unit expressed with a general formula (II) to which the solubility to an alkali developer increases by operation of an acid.

[Formula 1]



Y expresses a hydrogen atom, a methyl group, a cyano group, or a chlorine atom among a general formula (I). L expresses single bond or a divalent connection machine. R' and R -- "and R'" express a straight chain or the alkyl group of branching, a phenyl group, a trialkylsilyl group, or a trialkyl silyloxy machine independently, respectively

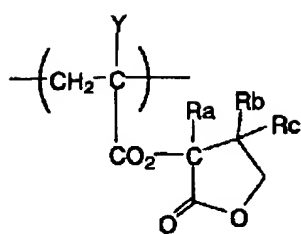
[Formula 2]



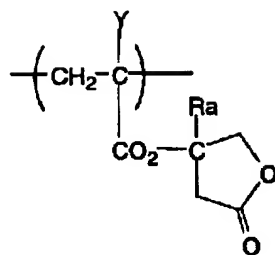
Y expresses a hydrogen atom, a methyl group, a cyano group, or a chlorine atom among a general formula (II). M expresses the divalent connection machine which is chosen from the group which consists of single bond or an alkylene machine, a substitution alkylene machine, the cyclo alkylene machine that may have the bridged structure, an arylene machine, a substitution arylene machine, an ester machine, a carbonyl group, an amide group, an ether machine, a thioether machine, an urethane machine, and a urea machine and which consists of combination of independent or two bases or more. Ra expresses the alkyl group of the straight chain or branching which may have the hydrogen atom or the substituent, and Z expresses the atomic group which forms lactone structure with the carbon atom to combine.

[Claim 2] The positive-type photoresist constituent according to claim 1 characterized by the repeat unit expressed with a general formula (II) being either of the repeat units expressed with following general formula (IIa) - (IIc).

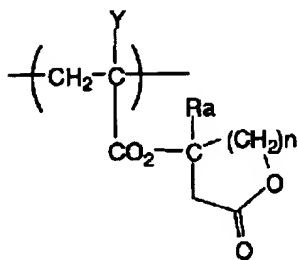
[Formula 3]



(IIa)



(IIb)



(IIc)

Y expresses a hydrogen atom, a methyl group, a cyano group, or a chlorine atom among general formula (IIa) - (IIc). Ra expresses the alkyl group of the straight chain or branching which may have the hydrogen atom or the substituent. Rb and Rc express the straight chain or branching alkyl group which may have the hydrogen atom or the substituent, respectively. n expresses the integer of 2-4.

[Claim 3] (A) The positive-type photoresist constituent characterized by containing at least one sort of solvents which dissolve the compound which generates an acid by irradiation of an activity beam of light or radiation, acidolysis nature polymer according to claim 1 or 2 and (B) (C) above (A), and (B).

[Translation done.]

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-166482

(P2001-166482A)

(43)公開日 平成13年6月22日(2001.6.22)

(51)Int.Cl.	識別記号	FI	キーワード(参考)
G 0 3 F 7/039	6 0 1	G 0 3 F 7/039	6 0 1 2 H 0 2 5
C 0 8 F 220/12		C 0 8 F 220/12	4 J 0 0 2
220/26		220/26	4 J 1 0 0
C 0 8 K 5/00		C 0 8 K 5/00	
C 0 8 L 33/14		C 0 8 L 33/14	

審査請求 未請求 請求項の数3 OL (全 30 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平11-350506

(22)出願日 平成11年12月9日(1999.12.9)

(71)出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72)発明者 水谷 一良

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

(72)発明者 佐藤 健一郎

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

(74)代理人 100073874

弁理士 萩野 平 (外4名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ポジ型フォトレジスト組成物

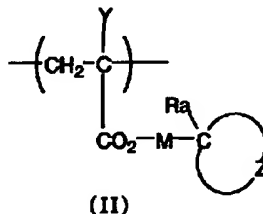
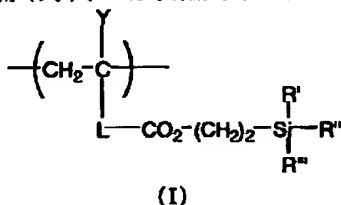
(57)【要約】

【課題】高感度、高解像力で、矩形形状のレジストパターンを与え、現像液への濡れ性が良好で現像欠陥が少ないポジ型フォトレジスト組成物を提供する。

【解決手段】 式(I)の繰り返し単位と式(II)の繰り返し単位とを含有する、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解度が増大する酸分解性ポリマーを含有するポジ型フォトレジスト組成物(式中、Yは水素原子、メチ

ル基、シアノ基又は塩素原子、L及びMは単結合又は2価の連結基、R'、R''及びR'''はアルキル基、フェニル基、トリアルキルシリル基又はトリアルキルシリルオキシ基、Raは水素原子又はアルキル基、Zは結合する炭素原子と共にラクトン構造を形成する原子群を表す)。

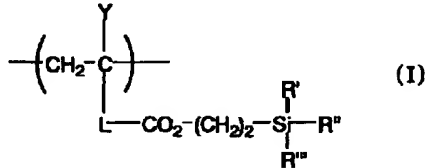
【化1】



【特許請求の範囲】

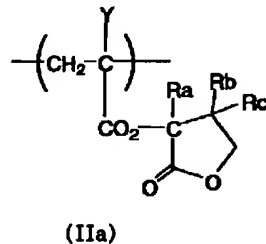
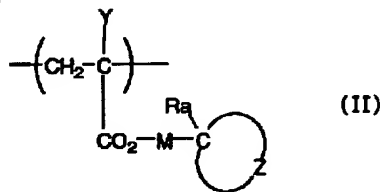
【請求項1】 少なくとも一般式(I)で表される繰り返し単位と、一般式(II)で表される繰り返し単位とを含有する、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解度が増大する酸分解性ポリマーを含有することを特徴とするポジ型フォトレジスト組成物。

【化1】

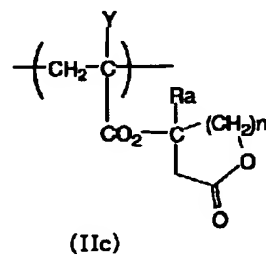
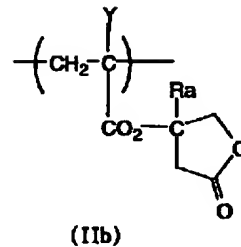


一般式(I)中、Yは水素原子、メチル基、シアノ基又は塩素原子を表す。Lは単結合または2価の連結基を表す。R'、R''及びR'''はそれぞれ独立に直鎖もしくは分岐のアルキル基、フェニル基、トリアルキルシリル基またはトリアルキルシリルオキシ基を表す。

【化2】



*



一般式(IIa)～(IIc)中、Yは水素原子、メチル基、シアノ基又は塩素原子を表す。Raは水素原子または置換基を有していてもよい、直鎖もしくは分岐のアルキル基を表す。Rb及びRcはそれぞれ水素原子又は置換基を有していてもよい、直鎖もしくは分岐アルキル基を表す。nは2～4の整数を表す。

【請求項3】 (A) 活性光線または放射線の照射により酸を発生する化合物、(B) 請求項1または2記載の※50

*一般式(II)中、Yは水素原子、メチル基、シアノ基又は塩素原子を表す。Mは、単結合、又はアルキレン基、置換アルキレン基、橋かけ構造を有していてもよいシクロアルキレン基、アリーレン基、置換アリーレン基、エステル基、カルボニル基、アミド基、エーテル基、チオエーテル基、ウレタン基及びウレア基からなる群から選択される単独もしくは2つ以上の基の組み合わせからなる2価の連結基を表す。Raは水素原子または置換基を有していてもよい、直鎖もしくは分岐のアルキル基を表し、Zは結合する炭素原子と共にラクトン構造を形成する原子群を表す。

【請求項2】 一般式(II)で表される繰り返し単位が、下記一般式(IIa)～(IIc)で表される繰り返し単位のいずれかであることを特徴とする請求項1記載のポジ型フォトレジスト組成物。

【化3】

※酸分解性ポリマー、並びに(C)上記(A)および(B)を溶解する少なくとも1種の溶剤を含有することを特徴とするポジ型フォトレジスト組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体集積回路素子、集積回路製造用マスク、プリント配線板、液晶パネル等の製造に用いるポジ型フォトレジスト組成物に関する

る。

【0002】

【従来の技術】半導体素子、磁気バブルメモリ、集積回路等の電子部品を製造するためのパターン形成法としては、従来より、紫外線又は可視光線に感光するフォトリソグを利用する方法が幅広く実用に供されている。フォトリソグには、光照射により被照射部が現像液に不溶化するネガ型と、反対に可溶化するポジ型とがあるが、ネガ型はポジ型に比べて感度が良く、湿式エッチングに必要な基板との接着性及び耐薬品性にも優れていることから、近年までフォトリソグの主流を占めていた。

【0003】しかし、半導体素子等の高密度化・高集積化に伴い、パターンの線幅や間隔が極めて小さくなり、また、基板のエッチングにはドライエッチングが採用されるようになったことから、フォトリソグには高解像度及び高ドライエッチング耐性が望まれるようになり、現在ではポジ型フォトリソグが大部分を占めるようになった。特に、ポジ型フォトリソグの中でも、感度、解像度、ドライエッチング耐性に優れることから、例えばジェー・シー・ストリエータ著、コダック・マイクロエレクトロニクス・セミナー・プロシーディングス、第116頁(1976年)(J.C. Strieter, Kodak Microelectronics Seminar Proceedings, 116 (1976年)等に記載されているアルカリ可溶性のノボラック樹脂をベースにしたアルカリ現像型のポジ型フォトリソグが現行プロセスの主流となっている。

【0004】しかしながら、近年電子機器の多機能化、高度化に伴い、さらに高密度化及び高集積化を図るべくパターンの微細化が強く要請されている。即ち、集積回路の横方向の寸法の縮小に比べてその縦方向の寸法はあまり縮小されていかなかったために、レジストパターンの幅に対する高さの比は大きくならざるを得なかった。このため、複雑な段差構造を有するウエハー上でレジストパターンの寸法変化を押さえていくことは、パターンの微細化が進むにつれてより困難になってきた。さらに、各種の露光方式においても、最小寸法の縮小に伴う問題が生じてきている。例えば、光による露光では、基板の段差に基づく反射光の干渉作用が、寸法精度に大きな影響を与えるようになり、一方電子ビーム露光においては、電子の後方散乱によって生ずる近接効果により、微細なレジストパターンの高さの比を大きくすることができなくなった。

【0005】これらの多くの問題は多層レジストシステムを用いることにより解消されることが見出された。多層レジストシステムについては、ソリッドステート・テクノロジー、74(1981)[Solid State Technology, 74 (1981)]に概説が掲載されているが、この他にもこのシステムに関する多くの研究が発表されている。一般的に多層レジスト法には3層レジスト法と2層レジ

スト法がある。3層レジスト法は、段差基板上に有機平坦化膜を塗布し、その上に、無機中間層、レジストを重ね、レジストをパターニングした後、これをマスクとして無機中間層をドライエッチングし、さらに、無機中間層をマスクとして有機平坦化膜を O_2 RIE(リアクティブイオンエッチング)によりパターニングする方法である。この方法は、基本的には、従来からの技術が使用できるために、早くから検討が開始されたが、工程が非常に複雑である、あるいは有機膜、無機膜、有機膜と3層物性の異なるものが重なるために中間層にクラックやピンホールが発生しやすいといったことが問題点になっている。

【0006】この3層レジスト法に対して、2層レジスト法では、3層レジスト法でのレジストと無機中間層の両方の性質を兼ね備えたレジスト、すなわち、酸素プラズマ耐性のあるレジストを用いるために、クラックやピンホールの発生が抑えられ、また、3層から2層になるので工程が簡略化される。しかし、3層レジスト法では、上層レジストに従来のレジストが使用できるのに対して、2層レジスト法では、新たに酸素プラズマ耐性のあるレジストを開発しなければならないという課題があった。

【0007】以上の背景から、2層レジスト法等の上層レジストとして使用できる酸素プラズマ耐性に優れた、高感度、高解像度のポジ型フォトリソグ、特に、現行プロセスを変えることなく使用できるアルカリ現像方式のレジストの開発が望まれていた。

【0008】さらに、ハーフミクロン以下の線幅からなる超微細パターンの加工に必要な超LSIの製造等においては、リソグラフィーに用いられる露光装置の使用波長の短波化が進行し、今やKrFエキシマーレーザー光、ArFエキシマーレーザー光を用いる事が検討されるまでになってきている。このような短波長の光リソグラフィーでは、レジストは化学増幅型と呼ばれるものを用いるのが一般的である。なかでもArFエキシマーレーザー光を利用する場合は、膜の光学的透明性の観点からレジストの主成分となるバインダー樹脂中にフェノール等の3級エステル、1-アルキルアダマンチルエステル、カルボン酸のTHP保護体など、酸で分解してカルボン酸を発生する構造を画像形成性部位として含有する樹脂ポリマーをバインダーとして用いるのが一般的である。ArFエキシマーレーザー光に透明な画像形成性部位を含有するSi含有ポリマーは、例えば特開平8-160623号、特開平10-324748号、特開平11-60733号、特開平11-60734号に開示されている。しかし現像液への濡れ性の低下により現像欠陥が発生しやすいという問題点を有する。さらにはパターンが矩形形状にならず、次の酸素プラズマ工程において下層へのパターン転写時に寸法シフトが大きくなると

いう問題点を有していた。

【0009】SPIE、第3678巻、241項には、酸分解性エステル末端にトリス（トリメチルシリル）シリルエチル基を含有するビニルポリマーを用いた化学増幅型レジストが開示されている。また、SPIE、第3678巻、214項及び562項には、酸分解性エステル末端にトリメチルルビス（トリメチルシリル）ジシラヘプチルメチルアロピルエステルを含有するビニルポリマーを用いた化学増幅型レジストが開示されている。しかしながら、これらの技術でもトリス（トリメチルシリル）シリルエチル基に起因する基板との密着性、及び現像液への濡れ性の低下という問題点が存在した。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、半導体デバイスの製造において、高感度であって、0.15μm以下の高解像力を有し、しかも矩形形状を有するレジストパターンを与えるポジ型フォトレジスト組成物を提供することである。本発明の他の目的は、現像液への濡れ性が良好で現像欠陥が少ないポジ型フォトレジスト組成物を提供することである。本発明のさらなる他の目的は、2層レジスト法において、酸素プラズマエッチング工程での下層へのパターン転写の際に寸法シフトが小さいポジ型フォトレジスト組成物を提供することである。

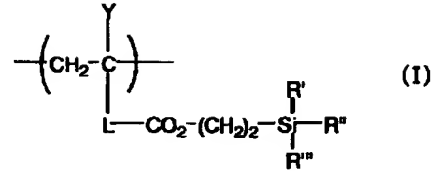
【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、ポジ型化学増幅系におけるレジスト組成物について鋭意検討した結果、特定の繰り返し単位を共重合した酸分解性ポリマーを用いることにより、本発明の目的が達せられることを見出した。即ち、上記目的は、下記構成を有するポジ型フォトレジスト組成物を用いることにより達成される。

【0012】(1) 少なくとも一般式(I)で表される繰り返し単位と、一般式(II)で表される繰り返し単位とを含有する、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解度が増大する酸分解性ポリマーを含有することを特徴とするポジ型フォトレジスト組成物。

【0013】

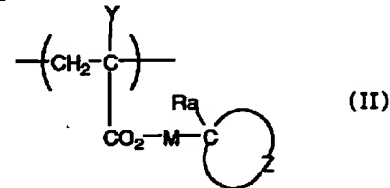
【化4】



【0014】一般式(I)中、Yは水素原子、メチル基、シアノ基又は塩素原子を表す。Lは単結合または2価の連結基を表す。R'、R''及びR'''はそれぞれ独立に直鎖もしくは分岐のアルキル基、フェニル基、トリアルキルシリル基またはトリアルキルシリルオキシ基を表す。

【0015】

【化5】



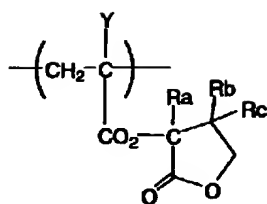
【0016】一般式(II)中、Yは水素原子、メチル基、シアノ基又は塩素原子を表す。Mは、単結合、又はアルキレン基、置換アルキレン基、橋かけ構造を有していてもよいシクロアルキレン基、アリーレン基、置換アリーレン基、エステル基、カルボニル基、アミド基、エーテル基、チオエーテル基、ウレタン基及びウレア基からなる群から選択される単独もしくは2つ以上の基の組み合わせからなる2価の連結基を表す。Raは水素原子または置換基を有していてもよい、直鎖もしくは分岐のアルキル基を表し、Zは結合する炭素原子と共にラクトン構造を形成する原子群を表す。

【0017】(2) 一般式(II)で表される繰り返し単位が、下記一般式(IIa)～(IIc)で表される繰り返し単位のいずれかであることを特徴とする上記(1)記載のポジ型フォトレジスト組成物。

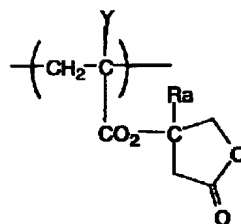
【0018】

【化6】

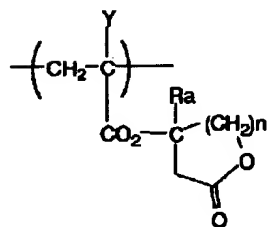
7



(IIa)



(IIb)



(IIc)

【0019】一般式(IIa)～(IIc)中、Yは水素原子、メチル基、シアノ基又は塩素原子を表す。Raは水素原子または置換基を有していてもよい、直鎖もしくは分岐のアルキル基を表す。Rb及びRcはそれぞれ水素原子又は置換基を有していてもよい、直鎖もしくは分岐のアルキル基を表す。nは2～4の整数を表す。

【0020】(3) (A) 活性光線または放射線の照射により酸を発生する化合物、(B) 上記(1)又は(2)記載の酸分解性ポリマー、並びに(C) 上記(A)および(B)を溶解する少なくとも1種の溶剤を含有することとを特徴とするポジ型フォトレジスト組成物。

【0021】

【発明の実施の形態】以下、本発明に使用する化合物について詳細に説明する。本発明のポジ型フォトレジスト組成物には、感光性化合物として活性光線または放射線の照射により酸を発生する化合物(光酸発生剤ともいう)、ナフトキノンジアジド-4(5)-スルホン酸エステル化合物等を含むことができる。本発明においては、光酸発生剤が好ましい。

【0022】本発明で使用される活性光線または放射線の照射により分解して酸を発生する化合物としては、光カチオン重合の光開始剤、光ラジカル重合の光開始剤、色素類の光消色剤、光変色剤、あるいはマイクロレジスト等に使用されている公知の光(400～200nmの紫外線、遠紫外線、特に好ましくは、g線、h線、i線、KrFエキシマレーザー光)、ArFエキシマレーザー光、電子線、X線、分子線又はイオンビームにより酸を発生する化合物およびそれらの混合物を適宜に選択して使用することができる。

【0023】また、その他の本発明に用いられる活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物としては、たとえば S. I. Schlesinger, Photogr. Sci. Eng., 18,387(1974)、T. S. Bal et al, Polymer, 21, 42*50

*3(1980)等に記載のジアゾニウム塩、米国特許第4,069,055号、同4,069,056号、同 Re27,992号、特開平3-140140号等に記載のアンモニウム塩、D. C. Necker et al, Macromolecules, 17, 2468(1984)、C. S. Wen et al, Teh, Proc. Conf. Rad. Curing ASIA, p478 Tokyo, Oct(1988)、米国特許第4,069,055号、同4,069,056号等に記載のホスホニウム塩、J. V. Crivello et al, Macromolecules, 10(6), 1307(1977)、Chem. & Eng. News, Nov. 28, p31(1988)、欧州特許第104,143号、米国特許第339,049号、同第410,201号、特開平2-150848号、特開平2-296514号等に記載のヨードニウム塩、J. V. Crivello et al, Polymer J. 17, 73(1985)、J. V. Crivello et al, J. Org. Chem., 43, 3055(1978)、W. R. Watt et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 22, 1789(1984)、J. V. Crivello et al, Polymer Bull., 14, 279(1985)、J. V. Crivello et al, Macromolecules, 14(5), 1141(1981)、J. V. Crivello et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 2877(1979)、欧州特許第70,693号、同161,811号、同410,201号、同339,049号、同233,567号、同297,443号、同297,442号、米国特許第3,902,114号、同4,933,377号、同4,760,013号、同4,734,444号、同2,833,827号、獨国特許第2,904,626号、同3,604,580号、同3,604,581号、特開平7-28237号、同8-27102号等に記載のスルホニウム塩、J. V. Crivello et al, Macromolecules, 10(6), 1307(1977)、J. V. Crivello et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 1047(1979)等に記載のセレニウム塩、C. S. Wen et al, Teh, Proc. Conf. Rad. Curing ASIA, p478 Tokyo, Oct(1988)等に記載のアルソニウム塩等のオニウム塩、米国特許第3,905,815号、特公昭46-4605号、特開昭48-36281号、特開昭55-32070号、特開昭60-239736号、特開昭61-169835号、特開昭61-169837号、特開昭62-58241号、特開昭62-212401号、特開昭63-70243号、特開昭63-

298339号等に記載の有機ハロゲン化合物、K. Meier et al, J. Rad. Curing, 13(4), 26(1986)、T. P. Gill et al, Inorg. Chem., 19, 3007(1980)、D. Astruc, Acc. Chem. Res., 19(12), 377(1986)、特開平2-161445号等に記載の有機金属/有機ハロゲン化合物、S. Hayase et al, J. Polymer Sci., 25, 753(1987)、E. Reichmanis et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 23, 1(1985)、Q. Q. Zhu et al, J. Photochem., 36, 85, 39, 317(1987)、B. Amit et al, Tetrahedron Lett., (24) 2205(1973)、D. H. R. Barton et al, J. Chem. Soc., 3571(1965)、P. M. Collins et al, J. Chem. Soc., PerkinI, 1695(1975)、M. Rudinstein et al, Tetrahedron Lett., (17), 1445(1975)、J. W. Walker et al, J. Am. Chem. Soc., 110, 7170(1988)、S. C. Busman et al, J. Imaging Technol., 11(4), 191(1985)、H. M. Houlihan et al, Macromolecules, 21, 2001(1988)、P. M. Collins et al, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 532(1972)、S. Hayase et al, Macromolecules, 18, 1799(1985)、E. Reichman et al, J. Electrochem. Soc., Solid State Sci. Technol., 130(6)、F. M. Houlihan et al, Macromolecules, 21, 2001(1988)、欧州特許第0290,750号、同046,083号、同156,535号、同271,851号、同0,388,343号、米国特許第3,901,710号、同4,181,531号、特開昭60-198538号、特開昭53-133022号等に記載のO-ニトロベンジル型保護基を有する光酸発生剤、M. TUNOOKA et al, Polymer Preprints Japan, 35(8)、G. Berner et al, J. Rad. Curing, 13(4)、W. J. Mijs et al, Coating Technol., 55(697), 45(1983)、Akzo、H. Adachi et al, Polymer Preprints, Japan, 37(3)、欧州特許第0199,672号、同84515号、同044,115号、同618,564号、同0101,122号、米国特許第4,371,605号、同4,431,774号、特開昭64-18143号、特開平2-245756号、特開平3-140109号等に記載のイミノスルフォネート等に代表される光分解してスルホン酸を発生する化合物、特開昭61-166544号、特開平2-71270号等に記載のジスルホン化合物、特開平3-103854号、同3-103856号、同4-210960号等に記載のジアゾケツスルホン、ジアゾジスルホン化合物を挙げることができる。

【0024】また、これらの光により酸を発生する基、あるいは化合物をポリマーの主鎖または側鎖に導入した化合物、たとえば、M. E. Woodhouse et al, J. Am. Chem. Soc., 104, 5586(1982)、S. P. Pappas et al, J. Imaging Sci., 30(5), 218(1986)、S. Kondo et al, Makromol. Chem., Rapid Commun., 9, 625(1988)、Y. Yamada et al, Makromol. Chem., 152, 153, 163(1972)、J. V. Crivello et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 3845(1979)、米国特許第3,849,137号、獨国特許第3914407、特開昭63-26653号、特開昭55-164824号、特開昭62-69263号、特開昭63-146038号、特開昭63-163452号、特開昭62-153853号、特開昭63-146029号等に記載

の化合物を用いることができる。

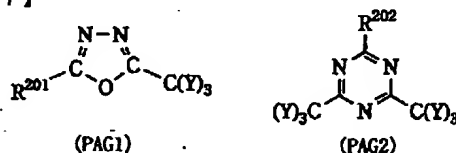
【0025】さらにV. N. R. Pillai, Synthesis, (1), 1(1980)、A. Abad et al, Tetrahedron Lett., (47)4555(1971)、D. H. R. Barton et al, J. Chem. Soc., (C), 329(1970)、米国特許第3,779,778号、欧州特許第126,712号等に記載の光により酸を発生する化合物も使用することができる。

【0026】上記活性光線または放射線の照射により分解して酸を発生する化合物の中で、特に有効に用いられるものについて以下に説明する。

(1) トリハロメチル基が置換した下記一般式(PAG1)で表されるオキサゾール誘導体または一般式(PAG2)で表されるS-トリアジン誘導体。

【0027】

【化7】



【0028】式中、R²⁰¹は置換もしくは未置換のアリール基、アルケニル基、R²⁰²は置換もしくは未置換のアリール基、アルケニル基、アルキル基、-C(Y)₃をしめす。Yは塩素原子または臭素原子を示す。具体的には以下の化合物を挙げることができるがこれらに限定されるものではない。

【0029】

【化8】

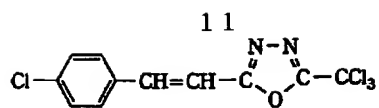
(7)

特開2001-166482

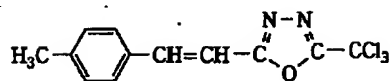
12

【0030】

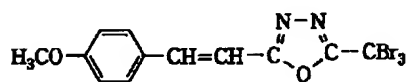
【化9】



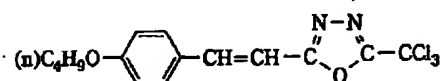
(PAG1-1)



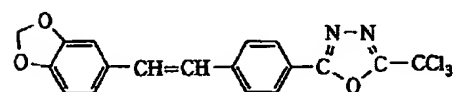
(PAG1-2)



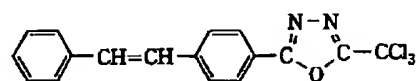
(PAG1-3)



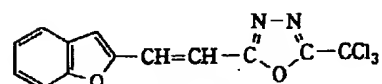
(PAG1-4)



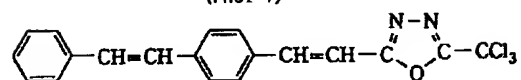
(PAG1-5)



(PAG1-6)



(PAG1-7)

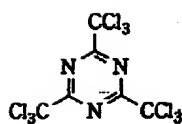


(PAG1-8)

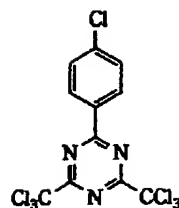
10

20

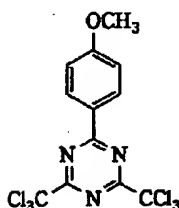
30



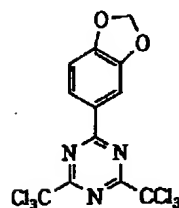
(PAG2-1)



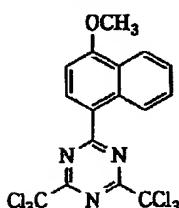
(PAG2-2)



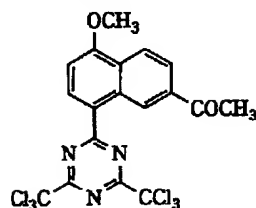
(PAG2-3)



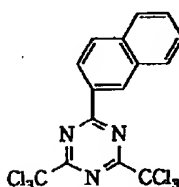
(PAG2-4)



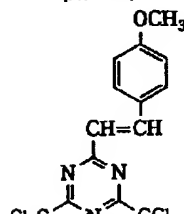
(PAG2-5)



(PAG2-6)



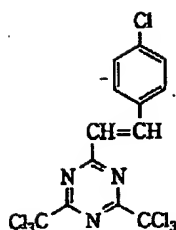
(PAG2-7)



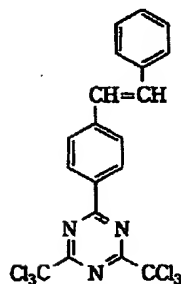
(PAG2-8)

【0031】

【化10】



(PAG2-9)



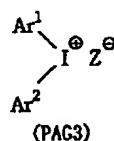
(PAG2-10)

【0032】(2) 下記の一一般式 (PAG3) で表されるヨードニウム塩、または一般式 (PAG4) で表されるスルホニウム塩。

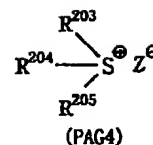
【0033】

【化11】

*



(PAG3)



(PAG4)

【0034】ここで式 Ar^1 、 Ar^2 は各々独立に置換もしくは未置換のアリール基を示す。好ましい置換基としては、アルキル基、ハロアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルコキシ基、ニトロ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、ヒドロキシ基、メルカプト基およびハロゲン原子が挙げられる。

【0035】 R^{203} 、 R^{204} 、 R^{205} は各々独立に、置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。好ましくは、炭素数6~14のアリール基、炭素数1~8のアルキル基およびそれらの置換誘導体である。好ましい置換基としては、アリール基に対しては炭素数1~8のアルコキシ基、炭素数1~8のアルキル基、ニトロ基、カルボキシ基、ヒドロキシ基およびハロゲン原子であ

り、アルキル基に対しては炭素数1~8のアルコキシ

基、カルボキシル基、アルコシキカルボニル基である。

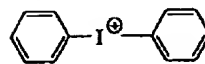
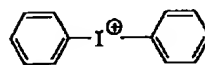
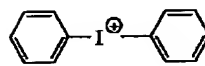
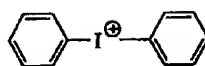
【0036】Z-は対アニオンを示し、例えばBF₄⁻、AsF₆⁻、PF₆⁻、SbF₆⁻、SiF₆²⁻、ClO₄⁻、CF₃SO₃⁻等のパーフルオロアルカンスルホン酸アニオン、ペンタフルオロベンゼンスルホン酸アニオン、ナフタレン-1-スルホン酸アニオン等の縮合多核芳香族スルホン酸アニオン、アントラキノンスルホン酸アニオン、スルホン酸基含有染料等を挙げることができるがこれらに限定されるものではない。

【0037】またR²⁰³、R²⁰⁴、R²⁰⁵のうちの2つおよびAr¹、Ar²はそれぞれの単結合または置換基を介して結合してもよい。

【0038】具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0039】

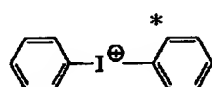
*【化12】



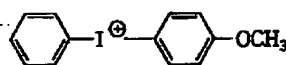
10

【0040】

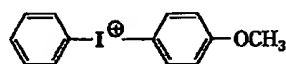
【化13】



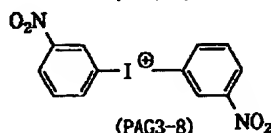
(PAG3-5)



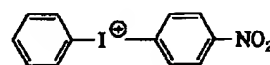
(PAG3-6)



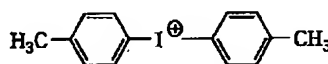
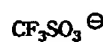
(PAG3-7)



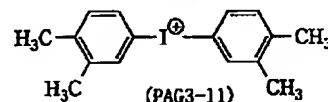
(PAG3-8)



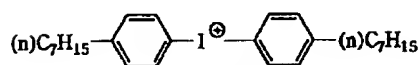
(PAG3-9)



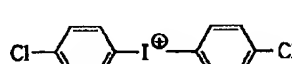
(PAG3-10)



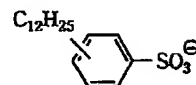
(PAG3-11)



(PAG3-12)

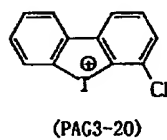
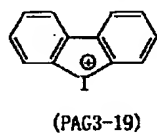
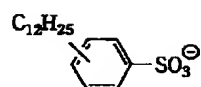
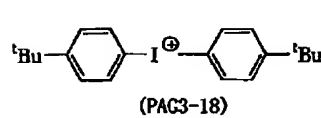
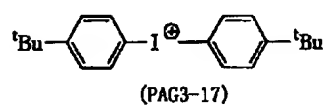
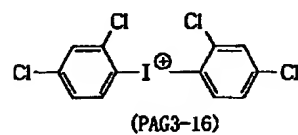
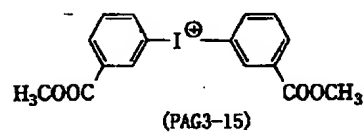
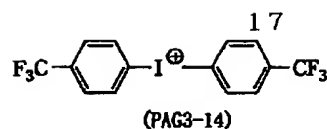


(PAG3-13)

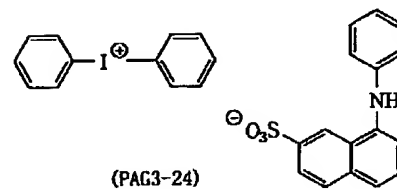
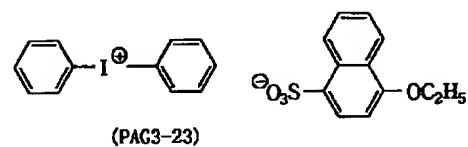
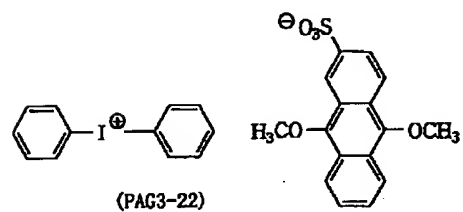
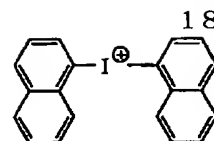


【0041】

【化14】

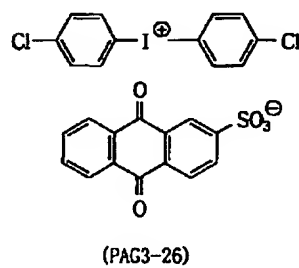
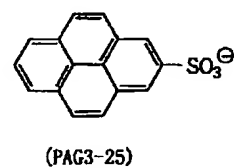
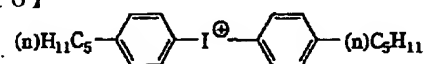


【0042】
【化15】

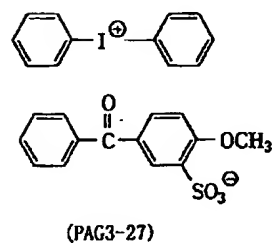


20

【0043】
【化16】



40

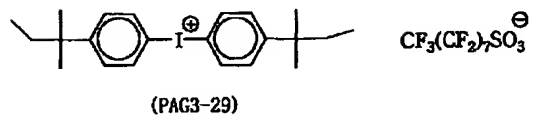
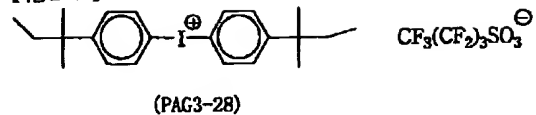


50

19

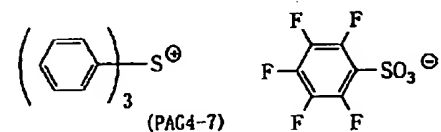
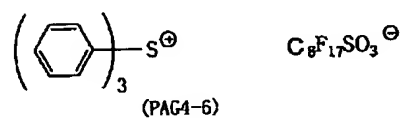
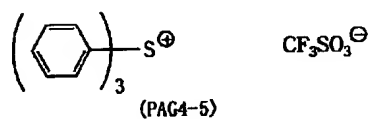
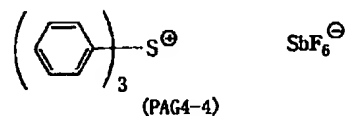
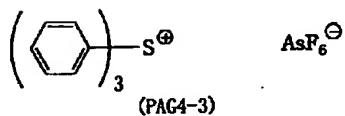
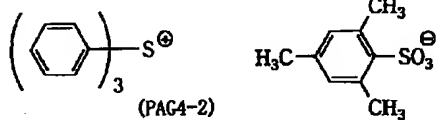
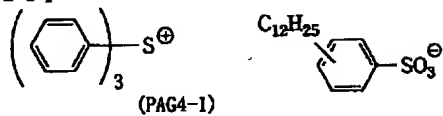
【0044】

【化17】



【0045】

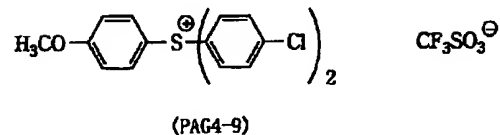
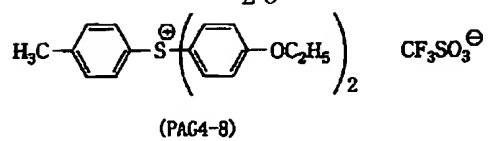
【化18】



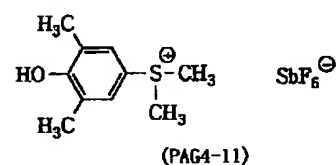
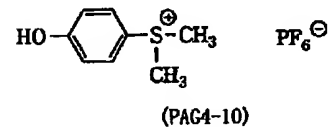
【0046】

【化19】

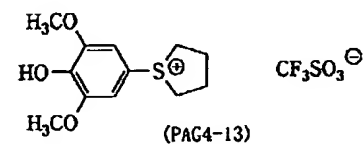
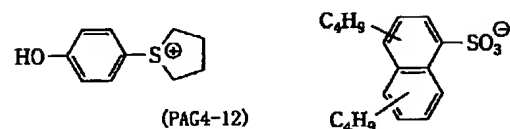
20



10



20



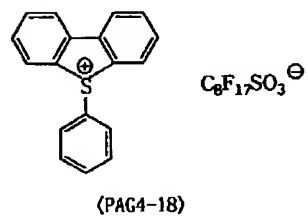
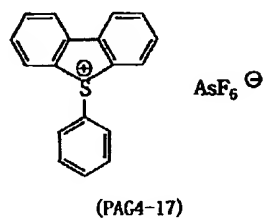
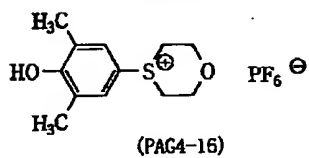
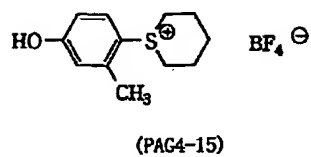
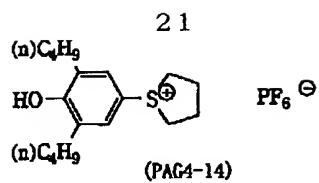
30 【0047】

【化20】

40

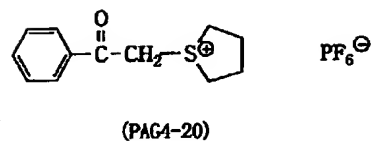
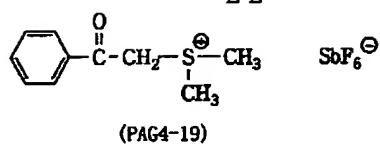
(12)

特開2001-166482

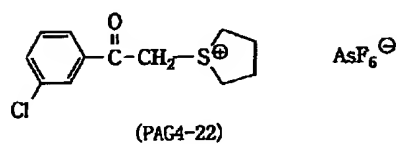
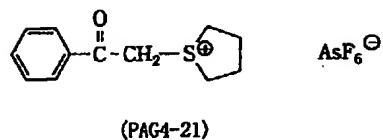


【0048】
【化21】

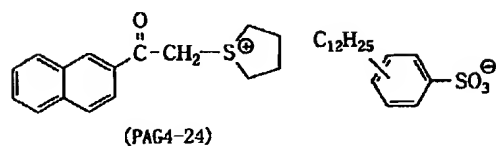
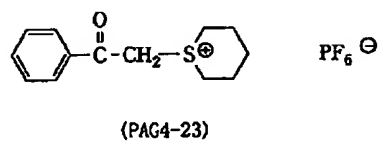
22



10



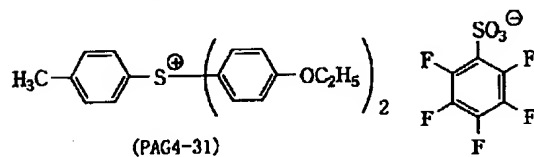
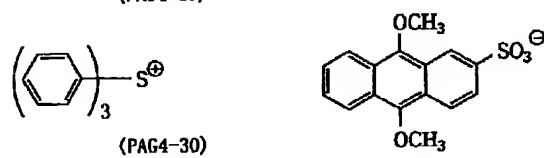
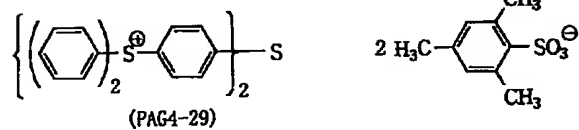
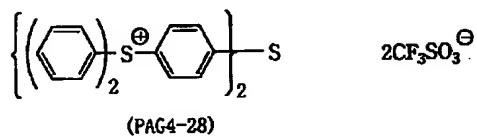
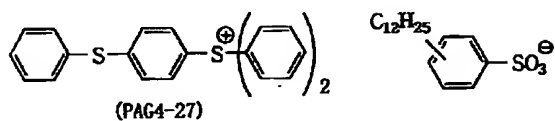
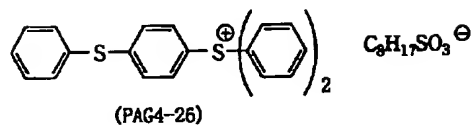
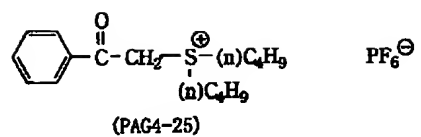
20



30

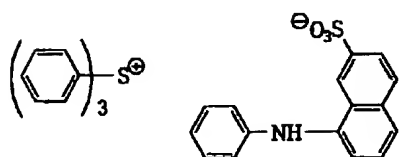
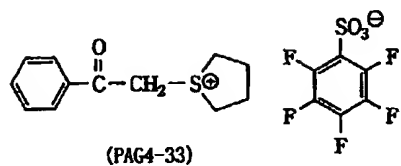
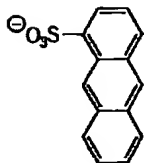
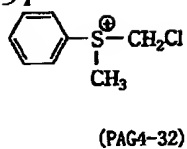
【0049】
【化22】

23



【0050】

【化23】



*【0051】

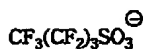
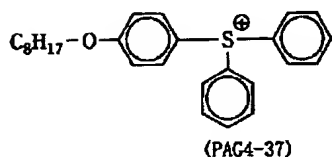
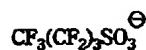
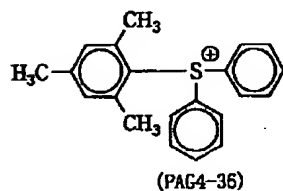
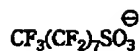
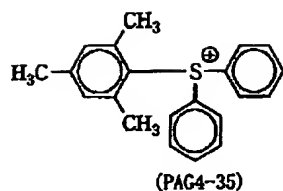
【化24】

40

* 50

25

26

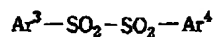


【0052】一般式(PAG3)、(PAG4)で示される上記オニウム塩は公知であり、例えばJ. W. Knapczyk et al, J. Am. Chem. Soc., 91, 145(1969)、A. L. Maycock et al, J. Org. Chem., 35, 2532, (1970)、E. Goethals et al, Bull. Soc. Chem. Belg., 73, 546, (1964)、H. M. Leicester, J. Am. Chem. Soc., 51, 3587 (1929)、J. V. Crivello et al, J. Polym. Chem. Ed., 18, 2677(1980)、米国特許第2,807,648号および同4,24* 20*7,473号、特開昭53-101331号等に記載の方法により合成することができる。

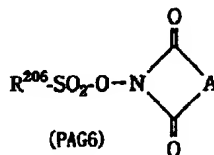
【0053】(3)下記一般式(PAG5)で表されるジスルホン誘導体または一般式(PAG6)で表されるイミノスルホネート誘導体。

【0054】

【化25】



(PAG5)



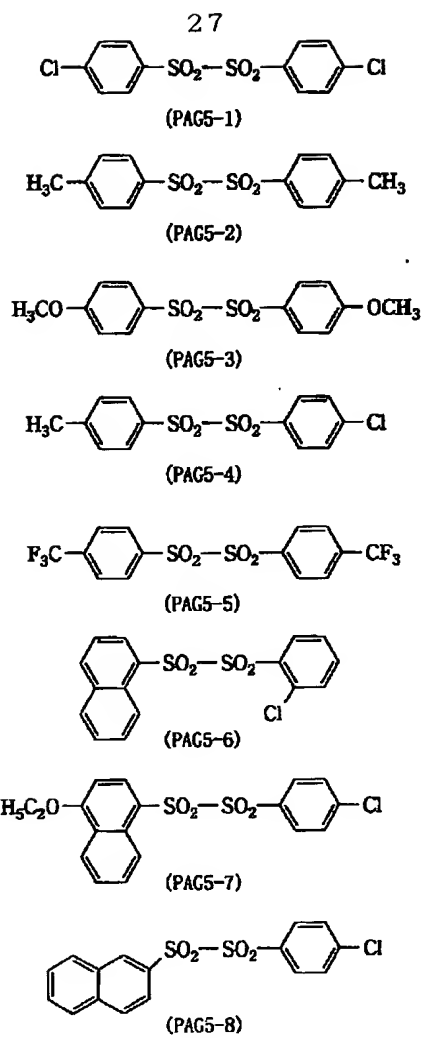
【0055】式中、Ar³、Ar⁴は各々独立に置換もしくは未置換のアリール基を示す。R²⁰⁶は置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。Aは置換もしくは未置換のアルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基を示す。具体例として以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0056】

【化26】

(15)

特開2001-166482



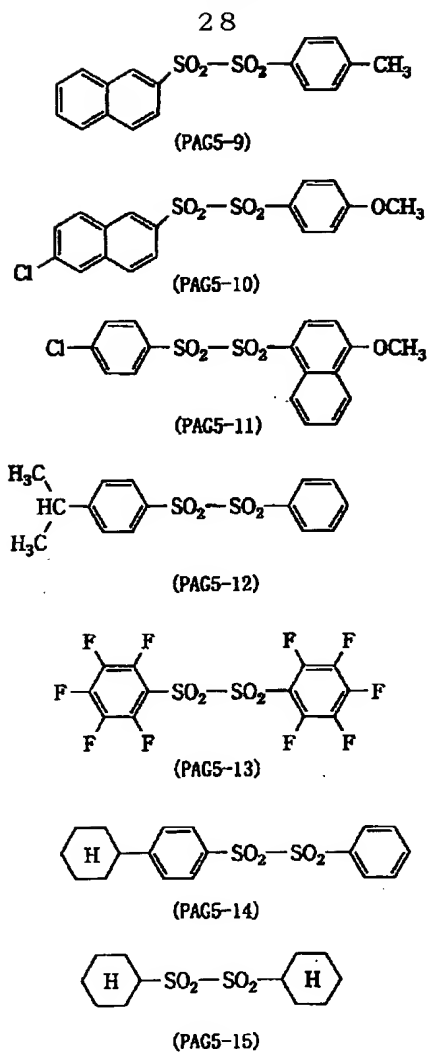
【0057】

【化27】

10

20

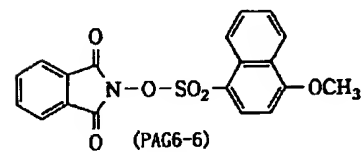
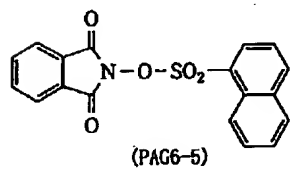
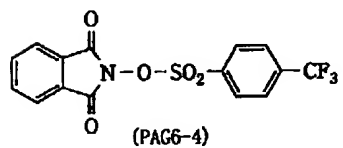
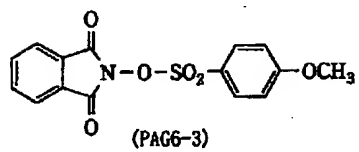
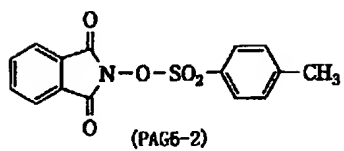
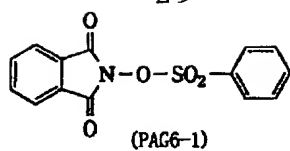
30



【0058】

【化28】

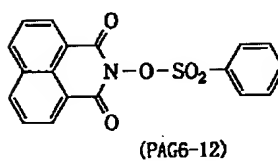
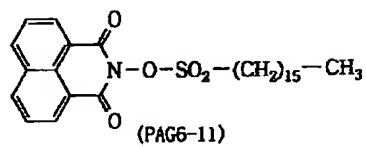
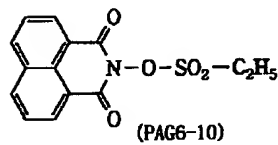
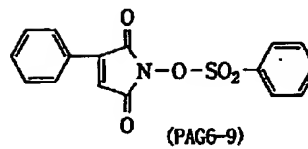
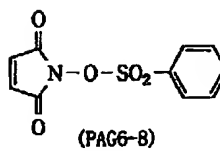
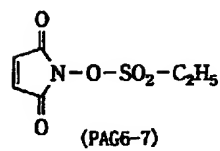
29



【0059】

【化29】

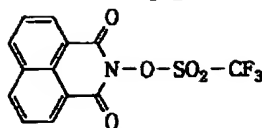
30



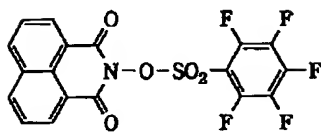
【0060】

【化30】

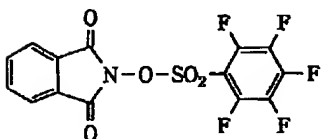
31



(PAG6-13)



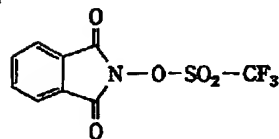
(PAG6-14)



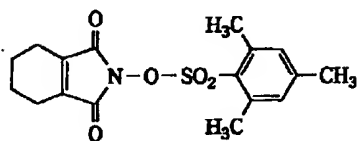
(PAG6-15)

【0061】

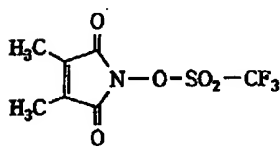
【化31】



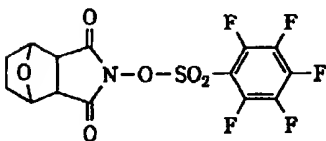
(PAG6-16)



(PAG6-17)



(PAG6-18)



(PAG6-19)

【0062】上記光酸発生剤において特に好ましいものは、(PAG3)～(PAG6)で示され、且つ活性光線又は放射線の照射により発生する酸が有機スルホン酸である化合物である。これらの光酸発生剤を用いることで、高感度かつ矩形なパターン形状のポジ画像を得ることができる。

【0063】これらの活性光線または放射線の照射によ

32

り分解して酸を発生する化合物の添加量は、レジスト組成物の全重量(塗布溶媒を除く)を基準として通常0.001～40重量%の範囲で用いられ、好ましくは0.01～20重量%、更に好ましくは0.1～5重量%の範囲で使用される。活性光線または放射線の照射により分解して酸を発生する化合物の添加量が、0.001重量%より少ないと感度が低くなり、また添加量が40重量%より多いとレジストの光吸収が高くなりすぎ、プロファイルの悪化や、プロセス(特にベーク)マージンが狭くなり好ましくない。

- 【0064】次に(B)上記酸分解性ポリマー(酸分解性樹脂ともいう)について説明する。式(I)において、Yは水素原子、メチル基、シアノ基または塩素原子を表す。Lは単結合または2価の連結基を表す。R'、R''、R'''はそれぞれ独立に直鎖もしくは分岐のアルキル基、フェニル基、トリアルキルシリル基またはトリアルキルシリルオキシ基を表す。上記Lにおける2価の連結基としては、アルキレン基、置換アルキレン基、橋かけ構造を有していてもよいシクロアルキレン基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基、アミド基、スルホンアミド基、ウレタン基及びウレア基よりなる群から選択される単独または2つ以上の基の組み合わせが挙げられる。

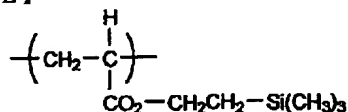
- 【0065】上記Lにおけるアルキレン基、置換アルキレン基としては、下記式で表される基を挙げることができる。 $-\{C(R_1)(R_2)\}_r-$ 式中、 R_1 、 R_2 は、水素原子、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン原子、水酸基又はアルコキシ基を表し、両者は同一でも異なってもよい。アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等の低級アルキル基が好ましく、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基から選択される。置換アルキル基の置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基を挙げることができる。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1～4個のものを挙げることができる。ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、ヨウ素原子等を挙げることができる。 r は1～10の整数を表す。橋かけ構造を有していてもよいシクロアルキレン基としては、炭素数5～8個のものが挙げられ、具体的には、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基、シクロヘプチレン基、ノルボルニレン基等が挙げられる。

【0066】 R' 、 R'' 、 R''' において、上記アルキル基としては、炭素数1～10の直鎖または分岐のアルキル基が好ましく、より好ましくは炭素数1～6の直鎖または分岐のアルキル基であり、更に好ましくはメチル基、エチル基、 n -プロピル基、 i -プロピル基、 n -ブチル基、 i -ブチル基、 s -ブチル基、 t -ブチル基である。トリアルキルシリル基のアルキル基としては炭

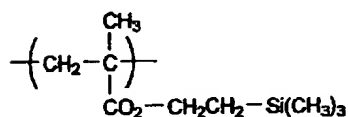
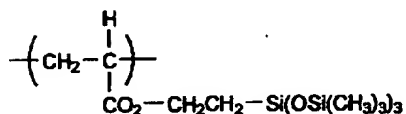
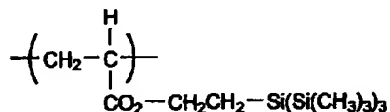
素数1～6の直鎖または分岐のアルキル基であり、更に好ましくはメチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基であり、中でも最も好ましいのはメチル基である。トリアルキルシリルオキシ基のアルキル基としては、炭素数1～6の直鎖または分岐のアルキル基であり、更に好ましくはメチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基であり、中でも最も好ましいのはメチル基である。上記一般式(1)で表される繰り返し単位的具体例としては、以下のものが挙げられるが、本発明はこれらの具体例に限定されるものではない。

【0067】

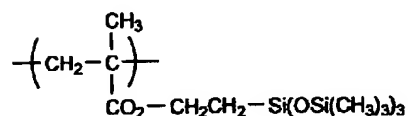
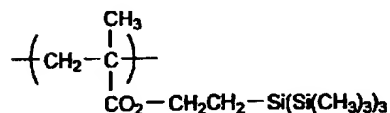
【化32】



20



30



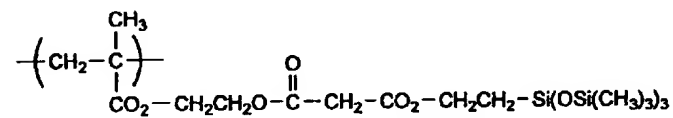
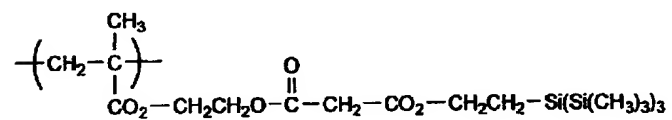
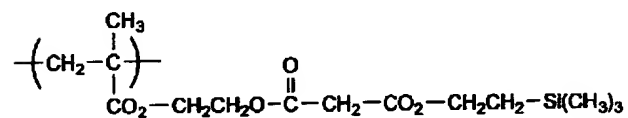
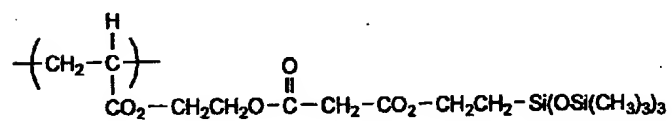
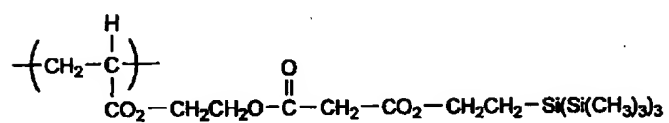
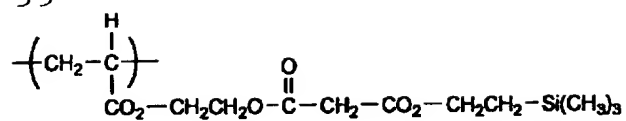
40

【0068】

【化33】

35

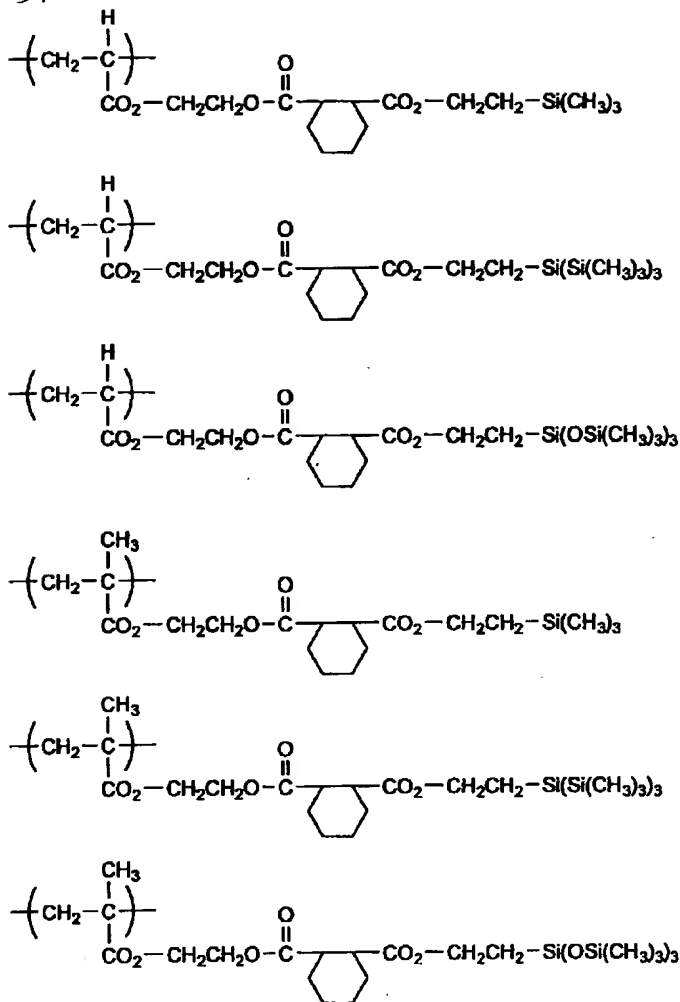
36



【0069】

* * 【化34】

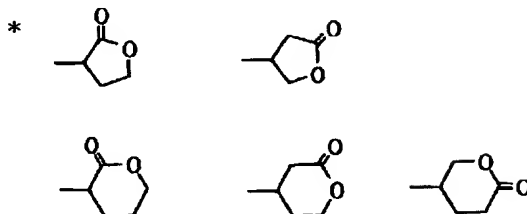
37



【0070】一般式(II)において、Yは水素原子、メチル基、シアノ基又は塩素原子を表す。Raは水素原子、または置換基を有していてもよい、直鎖もしくは分岐のアルキル基を表す。好ましくは、炭素数1~4のアルキル基であり、具体的には、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、t-ブチル基、s-ブチル基等が挙げられる。ここで直鎖または分岐のアルキル基の置換基としては、炭素数1~4のアルコキシ基、置換基を有していてもよいフェノキシ基、ハロゲン原子等が挙げられる。Zは、結合する炭素原子と共に、ラクトン構造を形成する原子群を表す。該ラクトン構造は、好ましくは5又は6員環のラクトンであり、より好ましくは下記構造のラクトンである。

【0071】

【化35】



【0072】Mは、単結合、又はアルキレン基、置換アルキレン基、橋かけ構造を有していてもよいシクロアルキレン基、アリーレン基、置換アリーレン基、エステル基、カルボニル基、アミド基、エーテル基、チオエーテル基、ウレタン基及びウレア基からなる群から選択される単独もしくは2つ以上の基の組み合わせからなる2価の連結基を表す。上記Mにおけるアルキレン基、置換アルキレン基としては、下記式で表される基を挙げることができる。

【0073】-[(R3)(R4)]r-

式中、R3、R4は、水素原子、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン原子、水酸基又はアルコキシ基を表し、

50 両者は同一でも異なってもよい。アルキル基として

は、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等の低級アルキル基が好ましく、さらに好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基が挙げられる。置換アルキル基の置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基等を挙げることができる。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1~4のものを挙げることができる。ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、ヨウ素原子を挙げることができる。rは1~10の整数を表す。橋かけ構造を有していてもよいシクロアルキレン基としては、炭素数5~8のものが挙げられ、具体的には、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基、シクロヘプチレン基、ノルボルニレン基等が挙げられる。アリーレン基としては、炭素数6~10の芳香環基が好ましく、例えばフェニレン基、ナフチレン基が挙げられる。置換アリーレン基の置換基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1~4のアルキル基、ハロゲン原子、水酸基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1~4のアルコキシ基が挙げられる。

【0074】中でも好ましいMの構造として挙げられるのは、単結合及び酸の作用によりエステル基とMの間が

解裂できるような構造である。このような構造としては、例えば、単結合、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CH_2CH_3)_2-$ 、 $-C(CH_3)(CH_2CH_3)-$ 、 $-C(CH_3)_2-CO_2-$ 、 $-C(CH_2CH_3)_2-CO_2-$ 、 $-C(CH_3)(CH_2CH_3)-CO_2-$ 等が挙げられ、中でも、単結合、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-CO_2-$ が好ましい。

【0075】一般式(IIa)~(IIc)において、Y、Raは前記一般式(II)のY、Raと同義である。一般式(I la)において、Rb、Rcは水素原子または置換基を有していてもよい、直鎖もしくは分岐のアルキル基を表す。具体的には、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、t-ブチル基、s-ブチル基等が挙げられる。ここで直鎖または分岐のアルキル基の置換基としては、炭素数1~4のアルコキシ基、置換基を有していてもよいフェノキシ基、ハロゲン原子等が挙げられる。一般式(IIc)において、nは2~4の整数を表す。

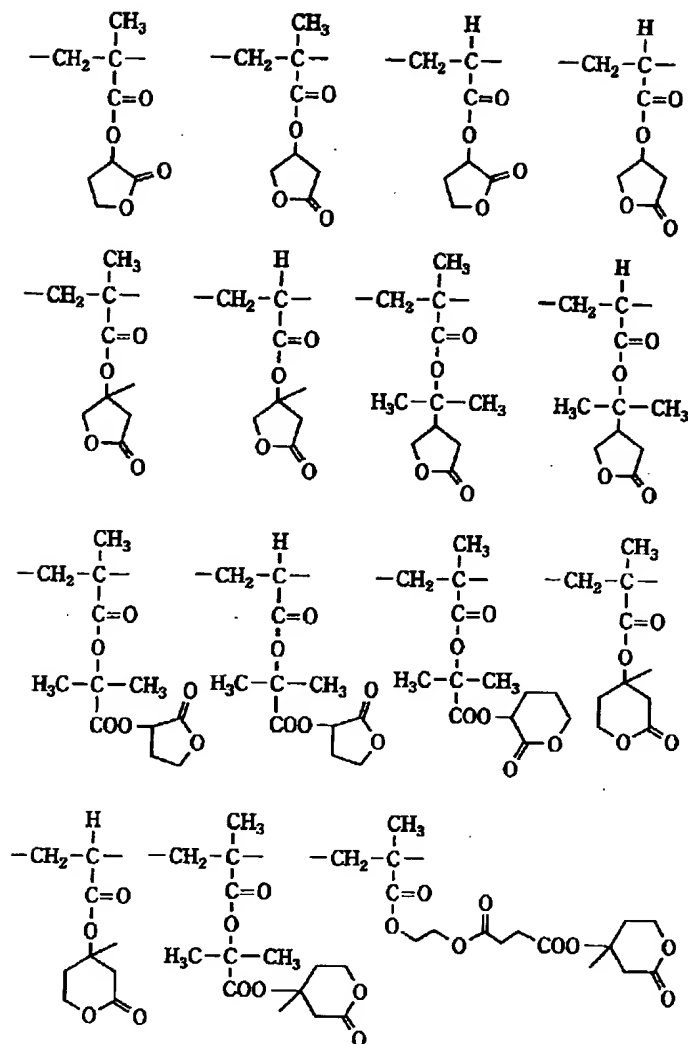
【0076】以下に一般式(II)の具体例を挙げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0077】

【化36】

41

42



【0078】本発明に係る樹脂は、本発明の効果が有効に得られる範囲内で、更に以下のような単量体が該樹脂を構成する繰り返し単位を与えるものとして共重合されていてもよいが、下記単量体に限定されるものではない。これにより、前記樹脂に要求される性能、特に

(1) 塗布溶剤に対する溶解性、(2) 製膜性（ガラス転移点）、(3) アルカリ現像性、(4) 膜べり（親疎水性、アルカリ可溶性基選択）、(5) 未露光部の基板への密着性、(6) ドライエッチング耐性、の微調整が可能となる。このような共重合単量体としては、例えば、アクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、アクリルアミド類、メタクリルアミド類、アリル化合物、ビニルエーテル類、ビニルエステル類等から選ばれる付加重合性不飽和結合を1個有する化合物などを挙げることができる。

【0079】具体的には、例えばアクリル酸エステル類、例えばアルキル（アルキル基の炭素原子数は1～10のものが好ましい）アクリレート（例えば、アクリル*50

*酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸アミル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸エチルヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸ノニル、アクリル酸デシル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸ステアрил、アクリル酸オレイル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸ミリスチル、アクリル酸パルミチル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸アリスチル、アクリル酸ベヘニル、アクリル酸ドコサヘニル、アクリル酸トリコサヘニル、アクリル酸ヘキサデカノイル、アクリル酸オクタデカノイル、アクリル酸エイコサノイル、アクリル酸ドコサノイル、アクリル酸トリコサノイル、アクリル酸ヘキサデカノイル、アクリル酸オクタデカノイル、アクリル酸エイコサノイル、アクリル酸ドコサノイル、アクリル酸トリコサノイルなど）；

【0080】メタクリル酸エステル類、例えばアルキル（アルキル基の炭素原子数は1～10のものが好ましい。）メタクリレート（例えばメチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、アミルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、クロルベンジルメタクリレ-

ト、オクチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルメタクリレート、5-ヒドロキシペンチルメタクリレート、2, 2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピルメタクリレート、トリメチロールプロパンモノメタクリレート、ペンタエリスリトールモノメタクリレート、フルフリルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレートなど)；

【0081】アクリルアミド類、例えばアクリルアミド、N-アルキルアクリルアミド、(アルキル基としては炭素原子数1~10のもの、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヒープチル基、ヘプチル基、オクチル基、シクロヘキシル基、ヒドロキシエチル基などがある。)、N, N-ジアルキルアクリルアミド(アルキル基としては炭素原子数1~10のもの、例えばメチル基、エチル基、ブチル基、イソブチル基、エチルヘキシル基、シクロヘキシル基などがある。)、N-ヒドロキシエチル-N-メチルアクリルアミド、N-2-アセトアミドエチル-N-アセチルアクリルアミドなど；

【0082】メタクリルアミド類、例えばメタクリルアミド、N-アルキルメタクリルアミド(アルキル基としては炭素原子数1~10のもの、例えばメチル基、エチル基、ヒープチル基、エチルヘキシル基、ヒドロキシエチル基、シクロヘキシル基などがある。)、N, N-ジアルキルメタクリルアミド(アルキル基としてはエチル基、プロピル基、ブチル基などがある。)、N-ヒドロキシエチル-N-メチルメタクリルアミドなど；

【0083】アリル化合物、例えばアリルエステル類(例えば酢酸アリル、カプロン酸アリル、カプリル酸アリル、ラウリン酸アリル、パルミチン酸アリル、ステアリン酸アリル、安息香酸アリル、アセト酢酸アリル、乳酸アリルなど)、アリルオキシエタノールなど；

【0084】ビニルエーテル類、例えばアルキルビニルエーテル(例えばヘキシルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、デシルビニルエーテル、エチルヘキシルビニルエーテル、メトキシエチルビニルエーテル、エトキシエチルビニルエーテル、クロルエチルビニルエーテル、1-メチル-2, 2-ジメチルプロピルビニルエーテル、2-エチルブチルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ジエチレングリコールビニルエーテル、ジメチルアミノエチルビニルエーテル、ジエチルアミノエチルビニルエーテル、ブチルアミノエチルビニルエーテル、ベンジルビニルエーテル、テトラヒドロフルフリルビニルエーテルなど)；

【0085】ビニルエステル類、例えばビニルブチレート、ビニルイソブチレート、ビニルトリメチルアセテート、ビニルジエチルアセテート、ビニルバレート、ビニルカプロエート、ビニルクロルアセテート、ビニルジクロルアセテート、ビニルメトキシアセテート、ビニルブトキシアセテート、ビニルアセトアセテート、ビニルラ

クテート、ビニル-β-フェニルブチレート、ビニルシクロヘキシルカルボキシレートなど；

【0086】イタコン酸ジアルキル類(例えばイタコン酸ジメチル、イタコン酸ジエチル、イタコン酸ジブチルなど)；アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等がある。

【0087】本発明に係る樹脂において、一般式(I)で表される繰返し単位及び一般式(II)で表される繰返し単位の含有量は、所望のレジストのO₂プラズマエッチング耐性、感度、パターンクラッキング防止、基板密着性、レジストプロファイル、さらには一般的なレジストの必要要件である解像力、耐熱性等を勘案して適宜設定することができる。一般的に、本発明に係る樹脂における一般式(I)で表される繰返し単位及び一般式(II)で表される繰返し単位の含有量は、各々、樹脂の全単量体繰返し単位中10モル%以上が適当であり、好ましくは20モル%以上、更に好ましくは25モル%以上である。

【0088】また、上記更なる共重合成分の単量体に基づく繰返し単位の樹脂中の含有量も所望のレジストの性能に応じて適宜設定することができるが、一般的に、本発明の樹脂に係る樹脂を構成する全ての繰返し単位の合計モル数に対して、2~50%であることが好ましく、より好ましくは3~45%、さらに好ましくは4~40%である。この更なる共重合成分の単量体に基づく繰返し単位が2~50%の範囲において、更なる共重合成分による改良効果が良好に発揮される。

【0089】本発明に係る樹脂は、一般式(I)で表される繰返し単位に相当する単量体及び一般式(II)で表される繰返し単位に相当する単量体と、更に共重合成分を用いる場合は該共重合成分の単量体を共重合し、重合触媒の存在下に共重合して合成することができる。

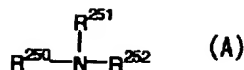
【0090】本発明に係る樹脂の重量平均分子量は、GPC法によりポリスチレン換算値として、好ましくは1,000~200,000である。重量平均分子量が1,000未満では耐熱性やドライエッチング耐性の劣化が見られるため余り好ましくなく、200,000を越えると現像性が劣化したり、粘度が極めて高くなるため製膜性が劣化するなど余り好ましくない結果を生じる。

【0091】本発明のポジ型フォトレジスト組成物において、本発明に係る樹脂(ポリマー)の組成物全体中の配合量は、全レジスト固形分中40~99.99重量%が好ましく、より好ましくは50~99.97重量%である。

【0092】本発明のポジ型フォトレジスト組成物は、有機塩基性化合物を含有することが好ましい。有機塩基性化合物としては、以下のものが挙げられる。

【0093】

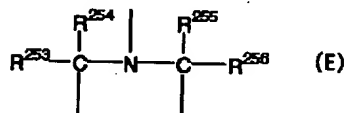
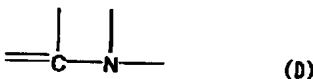
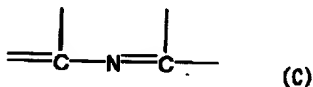
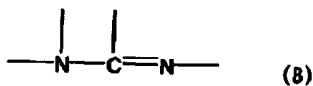
【化37】



【0094】ここで、R²⁵⁰、R²⁵¹およびR²⁵²は、同一または異なり、水素原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアミノアルキル基、炭素数1～6のヒドロキシアルキル基または炭素数6～20の置換もしくは非置換のアリール基であり、ここでR²⁵¹とR²⁵²は互いに結合して環を形成してもよい。

【0095】

【化38】



【0096】(式中、R²⁵³、R²⁵⁴、R²⁵⁵およびR²⁵⁶は、同一または異なり、炭素数1～6のアルキル基を示す)

【0097】更に好ましい化合物は、一分子中に異なる化学的環境の窒素原子を2個以上有する含窒素塩基性化合物であり、特に好ましくは、置換もしくは未置換のアミノ基と窒素原子を含む環構造の両方を含む化合物もしくはアルキルアミノ基を有する化合物である。好ましい具体例としては、置換もしくは未置換のグアニジン、置換もしくは未置換のアミノピリジン、置換もしくは未置換のアミノアルキルピリジン、置換もしくは未置換のアミノピロリジン、置換もしくは未置換のインダーゾル、置換もしくは未置換のピラゾール、置換もしくは未置換のピラジン、置換もしくは未置換のピリミジン、置換もしくは未置換のアリン、置換もしくは未置換のイミダゾリン、置換もしくは未置換のピラゾリン、置換もしくは未置換のピペラジン、置換もしくは未置換のアミノモルフォリン、置換もしくは未置換のアミノアルキルモルフォリン等が挙げられる。好ましい置換基は、アミノ基、アミノアルキル基、アルキルアミノ基、アミノアリール基、アリールアミノ基、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、アリール基、アリールオキシ基、ニトロ基、水酸基、シアノ基である。

【0098】好ましい具体的化合物として、グアニジン、1, 1-ジメチルグアニジン、1, 1, 3, 3, -

テトラメチルグアニジン、2-アミノピリジン、3-アミノピリジン、4-アミノピリジン、2-ジメチルアミノピリジン、4-ジメチルアミノピリジン、2-ジエチルアミノピリジン、2-(アミノメチル)ピリジン、2-アミノ-3-メチルピリジン、2-アミノ-4-メチルピリジン、2-アミノ-5-メチルピリジン、2-アミノ-6-メチルピリジン、3-アミノエチルピリジン、4-アミノエチルピリジン、3-アミノピロリジン、ピペラジン、N-(2-アミノエチル)ピペラジン、N-(2-アミノエチル)ピペリジン、4-アミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-ピペリジノピペリジン、2-イミノピペリジン、1-(2-アミノエチル)ピロリジン、ピラゾール、3-アミノ-5-メチルピラゾール、5-アミノ-3-メチル-1-p-トリルピラゾール、ピラジン、2-(アミノメチル)-5-メチルピラジン、ピリミジン、2, 4-ジアミノピリミジン、4, 6-ジヒドロキシピリミジン、2-ピラゾリン、3-ピラゾリン、N-アミノモルフォリン、N-(2-アミノエチル)モルフォリン、1, 5-ジアザビシクロ[4, 3, 0]ノナ-5-エン、1, 8-ジアザビシクロ[5, 4, 0]ウンデカ-7-エン、2, 4, 5-トリフェニルイミダゾール、N-メチルモルホリン、N-エチルモルホリン、N-ヒドロキシエチルモルホリン、N-ベンジルモルホリン、シクロヘキシルモルホリノエチルチオウレア(CHMETU)等の3級モルホリン誘導体、特開平11-52575号公報に記載のヒンダードアミン類(例えば該公報[0005]に記載のもの)等が挙げられるがこれに限定されるものではない。

【0099】特に好ましい具体例は、1, 5-ジアザビシクロ[4.3.0]-5-ノネン、1, 8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン、1, 4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン、4-ジメチルアミノピリジン、ヘキサメチレンテトラミン、4, 4-ジメチルイミダゾリン、ピロール類、ピラゾール類、イミダゾール類、ピリダジン類、ピリミジン類、CHMETU等の3級モルホリン類、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ビペリジル)セバゲート等のヒンダードアミン類等を挙げることができる。

【0100】中でも、1, 5-ジアザビシクロ[4, 3, 0]ノナ-5-エン、1, 8-ジアザビシクロ[5, 4, 0]ウンデカ-7-エン、1, 4-ジアザビシクロ[2, 2, 2]オクタン、4-ジメチルアミノピリジン、ヘキサメチレンテトラミン、CHMETU、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ビペリジル)セバゲートが好ましい。

【0101】これらの有機塩基性化合物は、単独であるいは2種以上組み合わせて用いられる。有機塩基性化合物の使用量は、レジスト組成物の全固形分に対し、通常、0.001～10重量%、好ましくは0.01～5

重量%である。0.001重量%未満では上記有機塩基性化合物の添加の効果が得られない。一方、10重量%を超えると感度の低下や非露光部の現像性が悪化する傾向がある。

【0102】本発明のポジ型フォトレジスト組成物は、界面活性剤を含有することが好ましく、特にフッ素系界面活性剤、シリコン系界面活性剤及びフッ素原子と珪素原子の両方を含有する界面活性剤、ノニオン系界面活性剤の少なくとも1種の界面活性剤を含有することが好ましい。中でもフッ素系界面活性剤、シリコン系界面活性剤及びフッ素原子と珪素原子の両方を含有する界面活性剤が特に好ましい。これらの界面活性剤として、例えば特開昭62-36663号、特開昭61-226746号、特開昭61-226745号、特開昭62-170950号、特開昭63-34540号、特開平7-230165号、特開平8-62834号、特開平9-54432号、特開平9-5988号記載の界面活性剤を挙げることができ、下記市販の界面活性剤をそのまま用いることもできる。使用できる市販の界面活性剤として、例えばエフトップEF301、EF303、(新秋田化成(株)製)、フロラードFC430、431(住友スリーエム(株)製)、メガファックF171、F173、F176、F189、R08(大日本インキ(株)製)、サーフロンS-382、SC101、102、103、104、105、106(旭硝子(株)製)等のフッ素系界面活性剤又はシリコン系界面活性剤を挙げることができる。またポリシロキサンポリマーKP-341(信越化学工業(株)製)もシリコン系界面活性剤として用いることができる。

【0103】他の界面活性剤としては、具体的には、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックコポリマー類、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタントリオレエート、ソルビタントリスステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエート、ポリオキシエチレンソルビタントリスステアレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類等のノニオン系界面活性剤等を挙げることができる。界面活性剤の配合量は、本発明の組成物中の固形分を基準として、通常0.001重量%~2重量%、好ましくは0.01重量%~1重量%である。これらの界面活性剤は単独で添加してもよいし、また、いくつかの組み合わせで添加することもできる。

【0104】本発明のポジ型フォトレジスト組成物は、塗布溶剤としてプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート等のプロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、乳酸メチル、乳酸エチル等の乳酸アルキルエステル類、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル等のプロピレングリコールモノアルキルエーテル類、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル等のエチレングリコールモノアルキルエーテル類、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート等のエチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、2-ヘプタノン、 γ -ブチロラクトン、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル等のアルコキシプロピオン酸アルキル類、ビルビン酸メチル、ビルビン酸エチル等のビルビン酸アルキルエステル類、N-メチルピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルフォキシド等から選ばれた少なくとも1種の溶剤を用いて塗布される。

【0105】好ましくは、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、乳酸メチル、乳酸エチルが挙げられる。これらの溶剤は単独あるいは混合して用いられるが、現像欠陥数が低減されることからプロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、乳酸アルキルエステル類それぞれから1種以上の溶剤を選択して混合して用いることが特に好ましい。ここで、これらの混合比は、重量比で95/5~30/70が好ましい。本発明のポジ型フォトレジスト組成物には、必要に応じて更に酸分解性溶解阻止化合物、染料、可塑剤、上記以外の界面活性剤、光増感剤、および現像液に対する溶解性を促進させる化合物等を含有させることができる。

【0106】本発明のこのようなポジ型フォトレジスト組成物は基板上に塗布され、薄膜を形成する。この塗膜の膜厚は0.4~1.5 μ mが好ましい。上記組成物を精密集積回路素子の製造に使用されるような基板(例：シリコン/二酸化シリコン被覆)上にスピナー、コーター等の適当な塗布方法により塗布後、所定のマスクを通して露光し、ベークを行い現像することにより良好なレジストパターンを得ることができる。ここで露光光としては、好ましくは250nm以下、より好ましくは220nm以下の波長の遠紫外線である。具体的には、KrFエキシマレーザー(248nm)、ArFエキシマレーザー(193nm)、F₂エキシマレーザー(157nm)、X線、電子ビーム等が挙げられ、特にArFエキシマレーザー(193nm)が好ましい。

【0107】本発明の遠紫外線露光用ポジ型フォトレジスト組成物の現像液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタ

ケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、*n*-プロピルアミン等の第一アミン類、ジエチルアミン、ジ-*n*-ブチルアミン等の第二アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド等の第四級アンモニウム塩、ピロール、ピペリジン等の環状アミン類等のアルカリ性水溶液を使用することができる。更に、上記アルカリ性水溶液にアルコール類、界面活性剤を適量添加して使用することもできる。

【0108】本発明のポジ型フォトレジスト組成物によるレジストを2層レジストの上層レジストとして使用する場合、上層レジストパターンを保護マスクとして下層の有機高分子膜の酸素プラズマによるエッチングが行なわれるが、この上層レジストは酸素プラズマに対する十分な耐性を有する。本発明のポジ型フォトレジスト組成物の酸素プラズマ耐性は上層レジストのシリコン含有量や、エッチング装置、及びエッチング条件にも依存するが、エッチング選択比（下層と上層レジストとのエッチング速度比）は10～100と充分大きく取ることができる。

【0109】また、本発明のポジ型フォトレジスト組成物によるパターン形成方法においては、まず、被加工基板上に有機高分子膜を形成する。この有機高分子膜は各種公知のフォトレジストでよく、たとえば、フジフィルムオーリン社製FHシリーズ、FHiシリーズあるいはオーリン社製OiRシリーズ、住友化学社製PFIシリーズの各シリーズを例示することができる。この有機高分子膜の形成は、これらを適当な溶剤に溶解させ、得られる溶液をスピンコート法、スプレー法等により塗布することにより行なわれる。次いで、上記有機高分子膜の第1層上に、本発明のポジ型フォトレジスト組成物の膜を形成する。これは第1層と同様にレジスト材料を適当な溶剤に溶解させ、得られる溶液をスピンコート法、スプレー法等により塗布することにより行なわれる。得られた2層レジストは次にパターン形成工程に付されるが、その第1段階として、まず第2層、すなわち上層のフォトレジスト組成物の膜にパターン形成処理を行なう。必要に応じてマスク合わせを行ない、このマスクを通して高エネルギー線を照射することにより、照射部分のフォトレジスト組成物をアルカリ水溶液に可溶とし、アルカリ水溶液で現像してパターンを形成する。

【0110】次いで、第2段階として有機高分子膜のエッチングを行なうが、この操作は上記のレジスト組成物の膜のパターンをマスクとして酸素プラズマエッチングにより実施し、アスペクト比の高い微細なパターンを形成する。この酸素プラズマエッチングによる有機高分子膜のエッチングは、従来のホットエッチング操作による基

板のエッチング加工の終了後に行なわれるレジスト膜の剥離の際に利用されるプラズマエッチングとまったく同一の技術である。この操作は、例えば円筒形プラズマエッチング装置、平行平板形プラズマエッチング装置により、反応性ガス、すなわちエッチングガスとして酸素を使用して実施することができる。さらに、このレジストパターンをマスクとして基板の加工が行なわれるが、加工法としてはスパッタエッチング、ガスプラズマエッチング、イオンビームエッチング等のドライエッチング法を利用することができる。

【0111】本発明のレジスト膜を含む2層膜レジスト法によるエッチング処理は、レジスト膜の剥離操作によって完了する。このレジスト層の剥離は単に第1層の有機高分子材料の溶解処理によって実施することができる。この有機高分子材料は任意のフォトレジストであり、かつ、上記フォトレジスト操作においてなら変質（硬化等）されていないので、各公知のフォトレジスト自体の有機溶媒を使用することができる。あるいは、プラズマエッチング等の処理により、溶媒を使用することなく剥離することも可能である。

【0112】

【実施例】以下、本発明を実施例によって更に具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【0113】合成例1（樹脂(1)の合成）

トリス（トリメチルシリル）-2-ヒドロキシエチルシラン29.1gを乾燥THF200mlに加え、そこへ4-ジメチルアミノピリジン11.2gを添加した。反応液を0℃に冷却した後、そこへアクリル酸クロリド14.0gを1時間かけて滴下した。反応液を室温に戻しながらさらに5時間反応させた。反応液を減圧下濃縮した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィーによりアクリレートモノマーを得た。このアクリレートモノマー17.3gに、特開平9-90637号に記載の方法で合成したメバロニックラクトンメタクリレート29.7gをTHFに溶解させ、固形分40%の溶液を調製した。これを三口フラスコに仕込み、窒素気流下60℃に加熱した。反応温度が安定したところで和光純薬（株）製開始剤V-60を1mol%加え、反応を開始させた。6時間反応させた後、反応混合物をTHFで2倍に希釈した後、大量のヘキサン中に投入し、白色粉体を析出させた。析出した粉体を濾過取り出し、乾燥して樹脂(1)を得た。得られた樹脂(1)の分子量はGPC測定の結果、ポリスチレンを標準サンプルとして重量平均で16600であった。

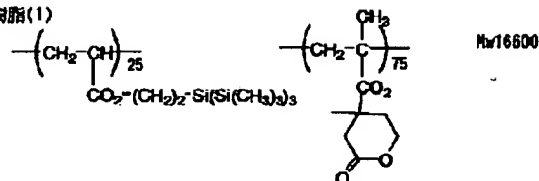
【0114】上記と同様な方法で樹脂(2)～(7)を得た。上記樹脂(1)～(7)の各繰返し単位のモル比率と重量平均分子量を以下に示す。

【0115】

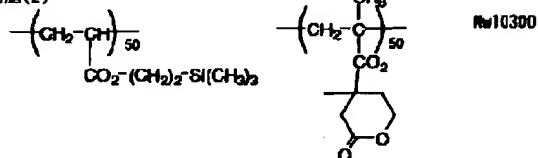
【化39】

51

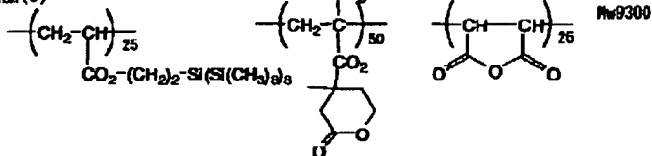
樹脂(1)



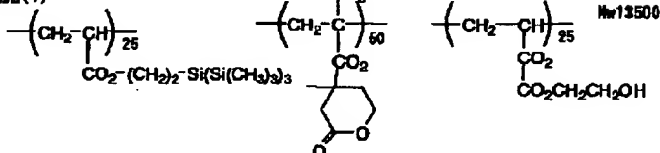
樹脂(2)



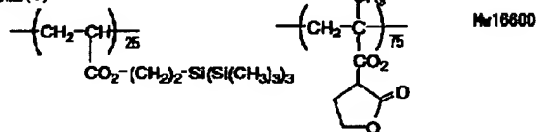
樹脂(3)



樹脂(4)



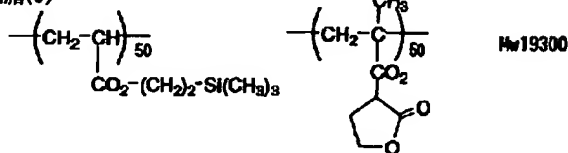
樹脂(5)



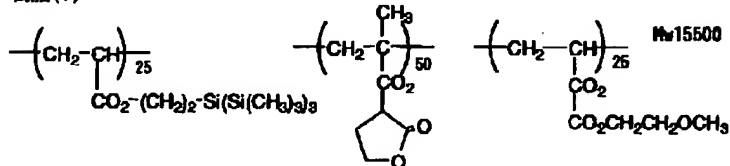
【0116】

* * 【化40】

樹脂(6)



樹脂(7)



【0117】(実施例1) 酸分解性ポリマー成分として樹脂(1) 2g、露光により酸を発生する化合物としてトリフェニルスルホニウムパーフルオロオクタンスルホネート0.12g、DBU(1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン)0.12g及び界面活性剤(W-1)0.01gをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)19.2gに溶解し、0.1μmのメンブレンフィルターで精密ろ過し、レジスト液を得た。

※【0118】シリコンウエハーにFHi-028Dレジスト(フジフィルムオーリン社製、i線用レジスト)をキャノン製コーターCDS-650を用いて塗布し、90℃、90秒ベークして膜厚0.83μmの均一膜を得た。これをさらに200℃、3分加熱したところ膜厚は0.71μmとなった。この上に上記で調整したレジスト液を塗布、90℃、90秒ベークして0.20μmの膜厚で塗設した。

※50 【0119】こうして得られたウエハーをArFエキシ

マレーザーステッパに解像力マスクを装填して露光量と焦点を変化させながら露光した。その後クリーンルーム内で120℃、90秒加熱した後、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド現像液(2.38%)で60秒間現像し、蒸留水でリンス、乾燥してパターンを得た。走査型電子顕微鏡で観察したところ、感度18mJ/cm²で0.13μmのライン/スペースが解像していた。断面の矩形性は評価Aであった。

【0120】なお、断面の矩形性は次のようにして3段階評価にて比較した。すなわち、基板とレジストパターンの側壁との角度を測定し、80°以上90°以下をA評価、70°以上80°未満のものをB評価、70°未満のものをC評価とした。さらに上記ウエハーをアルバック製平行平板型リアクティブイオンエッチング装置を用い、エッチングガスを酸素とし、圧力20ミリトル、印加パワー100mW/cm²の条件で15分間エッチング処理した。その結果を走査型電子顕微鏡で観察した。0.12μmパターンの寸法シフトは0.005μmであった。

【0121】また、6インチのペアシリコン基板上にレジスト膜を0.5μmの膜厚で塗布し、真空吸着式ホッ*

*トアプレート上で140℃、60秒間乾燥した。次に、0.35μmコンタクトホールパターン(ホールデューティ比1:3)のテストマスクを介してステッパで露光した後、露光後加熱を120℃で90秒間行った。引き続き2.38%TMAH現像液(テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液)で60秒間のパドル現像後、純水で30秒間水洗しスピン乾燥した。こうして得られたサンプルをケーエルエーテンコール(株)製KLA-2112機により現像欠陥数を測定し、得られた1次データ値を現像欠陥数とした。

【0122】実施例2~11及び比較例1

実施例1における酸分解性ポリマー(樹脂)、酸発生剤、溶剤、有機塩基化合物、界面活性剤の代わりに、それぞれ表1に示した酸分解性ポリマー、酸発生剤、溶剤、有機塩基化合物、界面活性剤を用いた以外は、実施例1と全く同じにしてポジ型フォトリソレジストを調整し、実施例1と同様にして露光、現像、エッチング処理を行った。得られた性能については表2に示した。

【0123】

【表1】

表1

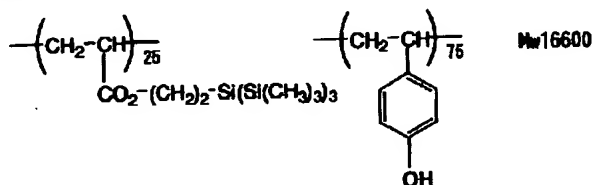
	酸分解性樹脂	酸発生剤	溶剤	有機塩基	界面活性剤
実施例1	樹脂(1)	PAG4-6	PGMEA	DBU	W-1
実施例2	樹脂(2)	PAG3-5	PGMEA	DBU	W-1
実施例3	樹脂(3)	PAG3-34	PGMEA	TPI	W-2
実施例4	樹脂(4)	PAG4-6	EL	DBU	W-3
実施例5	樹脂(5)	PAG4-6	PGMEA	DMAP	W-4
実施例6	樹脂(6)	PAG4-5	PGMEA	TPI	W-1
実施例7	樹脂(7)	PAG6-4	EL	DBU	W-1
実施例8	樹脂(1)	PAG4-26	PGMEA	DBU	W-2
実施例9	樹脂(1)	PAG4-5	PGMEA	DBU	W-1
実施例10	樹脂(1)	PAG4-2	PGMEA	DBU	W-1
実施例11	樹脂(1)	PAG4-7	PGMEA	DBU	W-2
比較例1	樹脂R1	PAG4-6	PGMEA	DBU	W-1

DMAP: 4-ジメチルアミノピリジン

TPI: 2, 4, 5-トリフェニルイミダゾール

【0124】表1において、比較例に用いた樹脂R1は、下記構造のものである。

樹脂R1



【0126】樹脂R1は、合成例1において、メバロニクシラクトンメタクリレート(大日本インキ(株)製)の代わりに、4-アセトキシスチレン18.0gを用いて重合を行った後、メタノール中、4-ジメチルアミノピリジンを触媒として、脱アセチル化を実施することにより合成した。

【0127】また、界面活性剤としては、W-1: メガファックF176(大日本インキ(株))

★製(フッ素系)

W-2: メガファックR08(大日本インキ(株)製)(フッ素及びシリコン系)

W-3: ポリシロキサンポリマーKP-341(信越化学工業(株)製)

W-4: ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル

溶剤であるELは、乳酸エチルを表し、混合溶剤は、重

量比を表す。

【0128】

*【表2】

*

表2

	解像力 (μm)	感度 (mJ/cm^2)	矩形性	寸法シフト	現像欠陥数
実施例1	0.13	18	A	0.005	56
実施例2	0.13	20	A	0.006	61
実施例3	0.13	19	B	0.005	64
実施例4	0.13	18	B	0.006	57
実施例5	0.13	21	A	0.005	49
実施例6	0.13	19	A	0.006	52
実施例7	0.14	25	A	0.005	57
実施例8	0.13	27	B	0.005	58
実施例9	0.13	24	A	0.006	58
実施例10	0.14	28	B	0.006	46
実施例11	0.12	19	B	0.010	64
比較例1	0.15	34	C	0.015	85

【0129】上記表2に示すように、本発明のポジ型フォトリソ組成物は、優れた感度、解像力を有し、且つパターン矩形性が良好で、寸法シフト及び現像欠陥数が著しく軽減されているのが判る。

【0130】実施例12～15及び比較例2

上記実施例1～4及び比較例1の組成物について、露光※

※装置ArFステッパーの代りに、KrFステッパー（キヤノン（株）製FPA-3000EX3）を用いて露光した以外は、上記と同様にして実験を行い、その結果を実施例12～15及び比較例2として下記表3に示す。

【0131】

【表3】

表3

	解像力 (μm)	感度 (mJ/cm^2)	矩形性	寸法シフト	現像欠陥数
実施例12	0.15	36	A	0.007	63
実施例13	0.16	30	A	0.007	69
実施例14	0.15	29	B	0.007	62
実施例15	0.16	33	B	0.008	56
比較例2	0.18	44	C	0.016	95

【0132】上記表3に示すように、本発明のポジ型フォトリソ組成物は、優れた感度、解像力を有し、且つパターン矩形性が良好で、寸法シフト及び現像欠陥数が著しく軽減されているのが判る。

【0133】

【発明の効果】本発明は、半導体デバイスの製造において、高感度であって、 $0.15\mu\text{m}$ 以下の高解像力を有★

★し、しかも矩形形状を有するレジストパターンを与え、現像液への濡れ性が良好で現像欠陥が少ないポジ型フォトリソ組成物を提供できる。また、2層レジスト法において、酸素プラズマエッチング工程での下層へのパターン転写の際に寸法シフトが小さいポジ型フォトリソ組成物を提供することができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

G03F 7/075

H01L 21/027

識別記号

511

FI

G03F 7/075

H01L 21/30

テマコード(参考)

511

502R

Fターム(参考) 2H025 AA01 AA02 AA03 AA04 AA09
AB15 AB16 AC06 AD03 BE00
BE10 BG00 CB14 CB41 CC03
DA14
4J002 BG021 BG071 EB006 ED027
EE037 EH037 EH157 EL057
EP017 EU027 EU186 EU216
EV207 EV236 EV296 FD206
FD207 GP03
4J100 AE02R AE09R AE76R AG02R
AG08R AG10R AG15R AJ01R
AJ02R AJ03R AL03R AL04R
AL05R AL08P AL08Q AL08R
AL09R AL44R AM02R AM15R
AM17R AM19R BA02Q BA03R
BA04R BA08R BA11Q BA12Q
BA15P BA15Q BA30R BA34Q
BA37Q BA38Q BA51Q BA72P
BA82P BB01R BC02Q BC04P
BC41Q BC43R BC53P BC53Q
BC53R CA04 CA05 JA38